

**DER WEG ZU PHOSPHAN-VERBRÜCKTEN
ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXEN**

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

vorgelegt von

Thomas Pechmann

aus

Bad Mergentheim

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: _____

Für Manu und Linus

DANK

Zuerst möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. H. Werner herzlich dafür danken, dass ich meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anfertigen konnte, vor allem aber für seine vielseitige Unterstützung, das mir entgegengebrachte Vertrauen und für die Freiheiten, die er mir gelassen hat.

Allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitskreise Werner, Gade, Bröring und Braunschweig möchte ich für die einmalige freundschaftliche Atmosphäre danken. Die gemeinsame Zeit im 2. Stock während der Arbeit, in den Kaffeepausen und bei den legendären Feiern wird mir unvergessen bleiben.

Für das Anfertigen der Röntgenstrukturanalysen bin ich Kerstin und Carsten zu großem Dank verpflichtet.

Ein Dankeschön geht ebenfalls an Cornelia Röger, die durch ihre engagierte Mitarbeit während eines F-Praktikums zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Bei Natalia möchte ich mich für die experimentelle Mitarbeit im Labor bedanken.

Frau I. Bräunert, Frau B. Jordan, Frau A. Melber, Frau B. Meyer und Frau A. Ramesberger danke ich für die freundschaftliche Unterstützung bei allen bürokratischen Angelegenheiten.

Für die Aufnahme höherfrequenter NMR-Spektren schulde ich Frau M.-L. Schäfer, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn Dr. R. Bertermann sowie allen „400er-Messern“ des Arbeitskreises Dank. DTA-Messungen wurden dankenswerterweise von Frau R. Schedl und Herrn C. P. Kneis durchgeführt. Desweiteren danke ich Frau Dr. G. Lange und Herrn Daderich für die Aufnahme von Massenspektren und den Herren J. Ryvola und B. Fertig für die Anfertigung und stets schnelle Reparatur von Glasgeräten.

Ein großes Dankeschön geht an Carsten und Justin, die für das zügige Korrekturlesen dieses Manuskripts viele Stunden geopfert haben.

Ich möchte mich besonders bei meinem „Vater“ Ulrich, Justin, Marco und Martin für die anregenden Diskussionen bedanken.

An dieser Stelle möchte ich es nicht versäumen meinen Eltern für die immerwährende Unterstützung und alles, was sie für mich getan haben, zu danken.

Ein besonderer Dank geht an meine Frau Manuela, die mich seit Beginn des Studiums immer ermutigt und unterstützt hat.

Die vorliegende Arbeit wurde dankenswerterweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 347) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG.....	1
DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....	6
1. Darstellung und Reaktivität Zweikerniger Rhodiumkomplexe mit verbrückendem Stibanliganden.....	6
1.1 Reaktivität der Stiban-verbrückten Komplexe $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (X, X' = Cl, $\kappa^2\text{-acac}$) gegenüber CN <i>t</i> Bu, CO und Stibanen.....	7
1.1.1 Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CN}i\text{Bu})]$	7
1.1.2 Darstellung SbEt ₃ - und Sb(CH ₂ Ph) ₃ -verbrückter Komplexe	9
1.2 Versuche zur Substitution des anionischen Liganden	10
1.2.1 Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit Natriumsalzen	11
1.2.2 Darstellung von Stiban-verbrückten Komplexen mit Trifluoracetato- und Acetato- liganden	13
1.2.3 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$	15
2. Darstellung und Reaktivität Zweikerniger Rhodiumkomplexe mit verbrückendem Phosphanliganden.....	18
2.1 Versuche zur Synthese von $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)]$ durch Umsetzungen von $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit PR ₃	20
2.1.1 Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit <i>Pi</i> Pr ₃	20
2.1.2 Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{X}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (X = Cl, $\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3$) mit <i>Pi</i> Pr ₃	21
2.1.3 Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit <i>PMe</i> ₃	22
2.1.4 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$	23
2.1.5 Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PEt}_3)]$	26
2.1.6 Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit <i>Pn</i> Bu ₃	26
2.1.7 Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$	27
2.1.8 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$	29

II

2.1.9	Reaktivität von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ gegenüber CO und PMe_3 – Darstellung von $[(\kappa^2\text{-acac})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})(\text{PMe}_3)]$	31
2.1.10	Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac-f}_3)\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ und $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac-f}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$	32
2.1.11	Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit PMe_3	33
2.1.12	Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCR}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (R = F, H) mit PMe_3 - Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$	34
2.1.13	Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (X = Br, I) mit PMe_3	35
2.2	Versuche zur Synthese von $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ durch Substitution der anionischen Liganden in $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$	36
2.2.1	Darstellung von PMe_3 -verbrückten Komplexen mit Trifluoracetato-, Acetato- und Phenolatoliganden	36
2.2.2	Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{X}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (X = Cl, Br, I)	39
2.2.3	Darstellung von $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\}_2]$	40
2.2.4	Kristallstrukturanalyse von $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\}_2]$	42
2.2.5	Kryoskopische und NMR-spektroskopische Untersuchung von $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\}_2]$ in Lösung.....	44
2.2.6	Darstellung von $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$	46
2.2.7	Kristallstrukturanalyse von $[\text{Rh}_2\text{I}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$	47
2.2.8	Synthese von $[\text{ClRh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$	49
2.3	Versuche zur Synthese von $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)]$ ($\text{PR}_3 = \text{PEt}_3, \text{P}n\text{Bu}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2$)	51
2.3.1	Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PEt}_3)]$ und $[(\text{R}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (R = Et, <i>n</i> Bu).....	51
2.3.2	Bestimmung der Reaktionsordnung, der Reaktionsgeschwindigkeit <i>k</i> und der freien Aktivierungsenthalpie (ΔG^\ddagger) der Bildung von $[(\text{R}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (R = Et, <i>n</i> Bu) mit Hilfe von kinetischen Messungen	53
2.3.3	Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit PMe_2Ph und PMePh_2	54
2.3.4	Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_2\text{Ph})]$ und $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)\}_n]$ [$\text{PR}_3 = \text{PEt}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}$]	55
2.4	Versuche zur Synthese von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)]$ ($\text{PR}_3 = \text{PEt}_3, \text{PiPr}_3,$ $\text{PMePh}_2, \text{PPh}_3$) durch Umsetzungen von $[(\text{R}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ mit Me_3SiCl bzw. HCl.....	57

2.5	Vergleichende Diskussion der ^{31}P -NMR-Daten Phosphan-verbrückter Komplexe ...	59
2.6	Überlegungen zur Bindungsweise des verbrückenden Phosphanliganden.....	62
3.	Darstellung und Reaktivität Zweikerniger Rhodiumkomplexe mit verbrückendem AsMe_3-Liganden.....	63
3.1	Untersuchung zur Reaktivität der zweikernigen Rhodiumkomplexe $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ ($\text{X}, \text{X}' = \text{Cl}, \kappa^2\text{-acac}$) gegenüber Arsanliganden – Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$	64
3.2	Versuche zur Substitution des verbrückenden Arsanliganden im Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$	66
3.3	Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$ und $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]_2$	67
3.4	Kristallstrukturanalyse von $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)\}_2]$	68
4.	Darstellung Gemischtvalenter Rhodiumkomplexe mit terminal koordiniertem Alkinliganden - Röntgenstrukturanalyse von $[(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3)\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$.....	72
5.	Untersuchungen zur Reaktivität von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ und <i>trans</i>-$[\text{RhCl}(\text{=CPh}_2)(\text{SbiPr}_3)_2]$ gegenüber Chelatphosphanen.....	77
5.1	Umsetzung von <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(\text{=CPh}_2)(\text{SbiPr}_3)_2]$ mit Bis(phosphanen) – Darstellung von <i>cis</i> - $[\text{RhCl}(\kappa^2\text{-dtbpe})(\text{=CPh}_2)]$	78
5.2.	Kristallstrukturanalyse von <i>cis</i> - $[\text{RhCl}(\kappa^2\text{-dtbpe})(\text{=CPh}_2)]$	82
5.3	Reaktivität von <i>cis</i> - $[\text{RhCl}(\kappa^2\text{-dtbpe})(\text{=CPh}_2)]$ gegenüber Ethen.....	82
	ZUSAMMENFASSUNG.....	85
	SUMMARY.....	92
	EXPERIMENTALTEIL.....	99
	ALLGEMEINE ARBEITSTECHNIK.....	99
	ANALYTISCHE METHODEN.....	99
	SPEKTROSKOPISCHE METHODEN.....	100

AUSGANGSVERBINDUNGEN.....	101
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE.....	102
1. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CN}t\text{Bu})]$ (1).....	102
2. Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (7) mit CN <i>t</i> Bu.....	102
3. Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (7) mit CO.....	103
4. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbEt}_3)]$ (2).....	103
5. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbEt}_3)]$ (3).....	104
6. Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit SbPh ₃ (X, X' = Cl, $\kappa^2\text{-acac}$).....	105
7. Darstellung von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2\{\mu\text{-Sb}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\}]$ (4).....	105
8. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2\{\mu\text{-Sb}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\}]$ (5).....	106
9. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2\{\mu\text{-Sb}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\}]$ (6).....	106
10. Modifizierte Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (7).....	107
11. Modifizierte Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (10).....	108
12. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac-f}_3)\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (8).....	108
13. Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit Na(acac-f ₃) im Überschuss.....	109
14. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\text{dpm})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (9).....	109
15. Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit Na(dpm) im Überschuß: Spektroskopischer Nachweis von $[\text{Rh}_2(\text{dpm})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (11).....	110
16. Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit NaF.....	111
17. Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit CsF.....	111
18. Darstellung von $[\text{Rh}_2\text{Br}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (12).....	112
19. Darstellung von $[\text{Rh}_2\text{I}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (13).....	112
20. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (14).....	113
21. Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit Essigsäure (1:1): Spektroskopischer Nachweis von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (15).....	114
22. Alternative Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (16).....	115
23. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (17).....	115
24. Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (17) mit <i>PiPr</i> ₃	116
25. Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (7) mit <i>PiPr</i> ₃	116
26. Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (14) mit <i>PiPr</i> ₃	117
27. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (18).....	117

28.	Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PEt}_3)]$ (19).....	118
29.	Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (7) mit PnBu_3 : Spektroskopischer Nachweis von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PnBu}_3)]$ (20)	119
30.	Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (21).....	119
31.	Darstellung von $[(\kappa^2\text{-acac})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{acac})(\text{PMe}_3)]$ (22).....	120
32.	Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (21) mit PMe_3	121
33.	Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac-f}_3)\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (23).....	122
34.	Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac-f}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (24).....	122
35.	Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (14) mit PMe_3	123
36.	Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (16) mit PMe_3	124
37.	Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (25).....	124
38.	Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ [$\text{X} = \text{Br}$ (12), I (13)] mit PMe_3	125
39.	Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (26).....	125
40.	Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (21) mit $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (1:1): Spektroskopischer Nachweis von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (27)	126
41.	Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (21) mit Trifluoressigsäure im Überschuß: Spektroskopischer Nachweis von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (28)	127
42.	Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\text{OPh})(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (29).....	128
43.	Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (21) mit Me_3SiCl – Alternative Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (18).....	129
44.	Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Br}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (30).....	129
45.	Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{I}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (31).....	130
46.	Darstellung von $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\}_2]$ (32).....	131
47.	Darstellung von $[\text{Rh}_2\text{Br}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (33).....	132
48.	Darstellung von $[\text{Rh}_2\text{I}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (34).....	133
49.	Umsetzung von $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\}_2]$ (32) mit $[\{(C_2H_4)_2\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\}_2]$: Spektroskopischer Nachweis von $[\text{ClRh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2\text{Rh}(C_2H_4)_2]$ (35)	134
50.	Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PEt}_3)]$ (36)	134
51.	Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (10) mit PnBu_3	135

52.	Thermolyse von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (21).....	136
53.	Darstellung von $[(\text{Et}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (38)	136
54.	Darstellung von $[(n\text{Bu}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (39)	137
55.	Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit k von $[(\text{R}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ [R = Et (38), $n\text{Bu}$ (39)] mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie – Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie (ΔG^\ddagger).....	138
56.	Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_2\text{Ph})]$ (40)	139
57.	Darstellung von $[(\text{MePh}_2\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (41)	139
58.	Thermolyse von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_2\text{Ph})]$ (40).....	140
59.	Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_2\text{Ph})]$ (42).....	141
60.	Darstellung von $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_2\text{Ph})\}_2]$ (43)	141
61.	Darstellung von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PEt}_3)]$ (44).....	142
62.	Umsetzung von $[(\text{Et}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (38) mit Me_3SiCl und HCl	143
63.	Darstellung von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-P}i\text{Pr}_3)]$ (45)	143
64.	Umsetzung von $[(\text{MePh}_2\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (41) mit Me_3SiCl und HCl ...	144
65.	Umsetzung von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ mit HCl : Spektroskopischer Nachweis von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PPh}_3)]$ (46).....	144
66.	Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-Sb}i\text{Pr}_3)]$ (7) mit AsPh_3 und $\text{As}i\text{Pr}_3$	145
67.	Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-Sb}i\text{Pr}_3)]$ (10) mit AsPh_3 und $\text{As}i\text{Pr}_3$	145
68.	Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-Sb}i\text{Pr}_3)]$ mit AsMe_3	146
69.	Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$ (47)	146
70.	Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-P}n\text{Bu}_3)]$ (37).....	147
71.	Alternative Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PEt}_3)]$ (36)	147
72.	Alternative Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_2\text{Ph})]$ (40)	148
73.	Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$ (48).....	148
74.	Darstellung von $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)\}_2]$ (49)	149
75.	Darstellung von $[(\eta^2\text{-H}_3\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (50)	150
76.	Darstellung von $[(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CCH}_3)\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (51)	151
77.	Darstellung von $[(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CPh})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (52).....	151
78.	Darstellung von $[(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3)\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (53)	152
79.	Darstellung und spektroskopische Charakterisierung von $[(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3)\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (54).....	153

80.	Versuche zur Isomerisierung von $[(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR}')\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ [R = CH ₃ , R' = CO ₂ Et (50); R = H, R' = CH ₃ (51), Ph (52), CH ₂ OCH ₃ (53), CO ₂ CH ₃ (54)]	154
81.	Umsetzung von <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(\text{=CPh}_2)(\text{SbiPr}_3)_2]$ und $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit dcpe	154
82.	Umsetzung von <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(\text{=CPh}_2)(\text{SbiPr}_3)_2]$ und $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit dppe	155
83.	Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit dtbpe.....	155
84.	Darstellung von <i>cis</i> - $[\text{RhCl}(\text{=CPh}_2)(\kappa^2\text{-dtbpe})]$ (55).....	156
85.	Umsetzung von <i>cis</i> - $[\text{RhCl}(\text{=CPh}_2)(\kappa^2\text{-dtbpe})]$ (55) mit Ethen.....	156
LITERATURVERZEICHNIS		157

VERZEICHNIS NUMMERIERTER VERBINDUNGEN

- 1 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CN}t\text{Bu})]$
- 2 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbEt}_3)]$
- 3 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbEt}_3)]$
- 4 $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2\{\mu\text{-Sb}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\}]$
- 5 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2\{\mu\text{-Sb}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\}]$
- 6 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2\{\mu\text{-Sb}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\}]$
- 7 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$
- 8 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac-f}_3)\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$
- 9 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-dpm})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$
- 10 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$
- 11 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-dpm})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$
- 12 $[\text{Rh}_2\text{Br}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$
- 13 $[\text{Rh}_2\text{I}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$
- 14 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$
- 15 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$
- 16 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$
- 17 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$
- 18 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$
- 19 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PEt}_3)]$
- 20 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-P}n\text{Bu}_3)]$

- 21 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$
- 22 $[(\kappa^2\text{-acac})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})(\text{PMe}_3)]$
- 23 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac-f}_3)\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$
- 24 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac-f}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$
- 25 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$
- 26 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$
- 27 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$
- 28 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$
- 29 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\text{OPh})(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$
- 30 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Br}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$
- 31 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{I}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$
- 32 $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\}_2]$
- 33 $[\text{Rh}_2\text{Br}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$
- 34 $[\text{Rh}_2\text{I}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$
- 35 $[\text{ClRh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$
- 36 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PEt}_3)]$
- 37 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-P}n\text{Bu}_3)]$
- 38 $[(\text{Et}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$
- 39 $[(n\text{Bu}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$
- 40 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_2\text{Ph})]$
- 41 $[(\text{MePh}_2\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$
- 42 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_2\text{Ph})]$
- 43 $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_2\text{Ph})\}_2]$
- 44 $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PEt}_3)]$

- 45 $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-P}i\text{Pr}_3)]$
- 46 $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PPh}_3)]$
- 47 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$
- 48 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$
- 49 $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)\}_2]$
- 50 $[(\eta^2\text{-H}_3\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$
- 51 $[(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CCH}_3)\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$
- 52 $[(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CPh})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$
- 53 $[(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3)\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$
- 54 $[(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3)\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$
- 55 *cis*- $[\text{RhCl}(\text{=CPh}_2)(\kappa^2\text{-}t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2)]$

ERLÄUTERUNGEN

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

acac	Acetylacetonat, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3^-$
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
Cy	Cyclohexyl, C_6H_{11}
dpm	Dipivaloylmethanat, $t\text{BuC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})t\text{Bu}^-$
dcp	Bis(dicyclohexylphosphanylmethan), $\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2$
dppe	Bis(diphenylphosphanylmethan), $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$
dtbpe	Bis(<i>di</i> <i>tert</i> -butylphosphanylmethan), $t\text{Bu}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PtBu}_2$
Et	Ethyl, C_2H_5
h	Stunde(n)
J	Joule
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
L	Neutralligand
M	Metallatom
Me	Methyl, CH_3
min	Minute(n)
Ph	Phenyl, C_6H_5
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
R	organischer Alkyl- oder Arylrest
S	Sekunde(n)
<i>p</i> -Tol	<i>para</i> -Tolyl, $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
X	Halogenatom oder anionischer Ligand

Auf Literaturhinweise wird durch hochgestellte Zahlen in eckigen Klammern hingewiesen. Fettgedruckte arabische Zahlen bezeichnen Verbindungen, die neu sind oder mittels einer von den Literaturangaben abweichenden Synthese dargestellt worden sind.

EIN TEIL DER ERGEBNISSE WURDE BEREITS VERÖFFENTLICHT:

T. Pechmann, C. D. Brandt, H. Werner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4069-4072; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3909-3911.

„Ein Postulat bricht: Synthese und Molekülstruktur zweikerniger Rhodiumkomplexe mit verbrückenden und semiverbrückenden Trialkylphosphanliganden“

U. Herber, T. Pechmann, B. Weberndörfer, K. Ilg, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 309-319.

„A New Family of Mixed-Valence Dinuclear Rhodium Complexes Containing the Two Metal Centers in Different Stereochemical Environments“

T. Pechmann, C. D. Brandt, C. Röger, H. Werner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2398-2401; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2301-2303.

„Ein neuer Typ kettenartiger vierkerniger Rhodiumkomplexe mit PR_3 und $AsMe_3$ als Brückenliganden“

POSTER:

T. Pechmann, C. Brandt, H. Werner, Euresco Conference on Inorganic Chemistry, 2. – 7. September **2000**, San Feliu de Guixols, Girona, Spanien.

„Bridging two metal centers as a new coordination mode for Phosphanes - Synthesis, Structure and Reactivity of a complex containing the central unit $Rh(\mu-PMe_3)Rh$ “

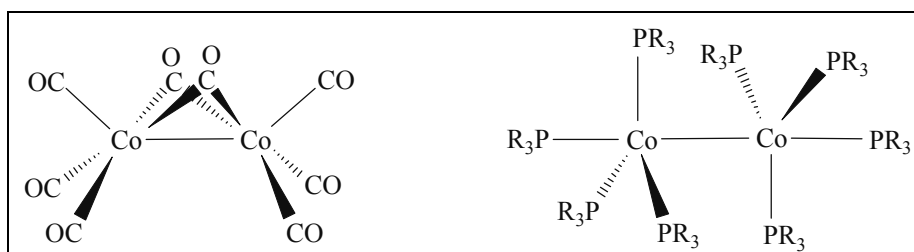
T. Pechmann, C. Brandt, U. Herber, H. Werner, Gordon Research Conference On Organometallic Chemistry, 22. – 27. July **2001**, Salve Regina University, Newport, RI, USA.

„The First Complexes with Trialkylphosphines as Bridging Ligands“

EINLEITUNG

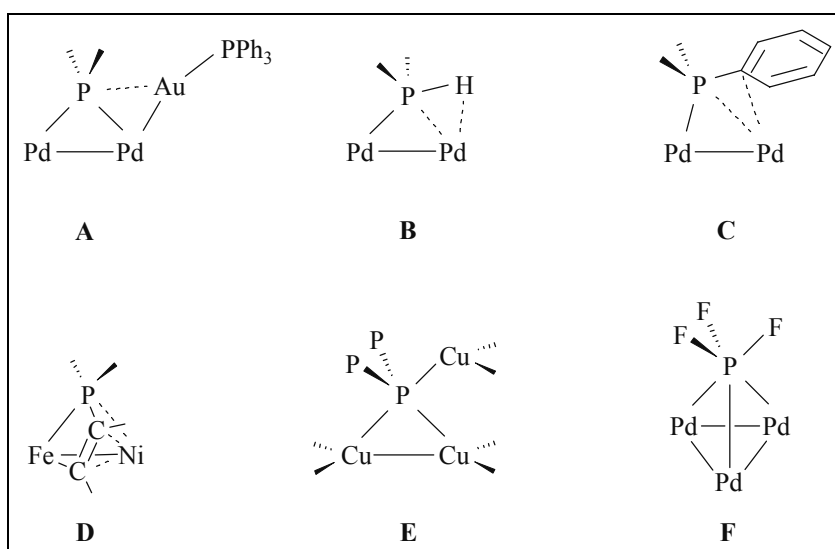
Zu den bekanntesten Liganden in der Koordinationschemie zählen CO und tertiäre Phosphane PR_3 ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$).^[1] Letztere sind vor allem in Übergangsmetallkomplexen enthalten, von denen zahlreiche als Katalysatoren Verwendung finden. Dabei besteht ein großer Vorteil von Phosphanliganden darin, daß durch Variation der Reste R am Phosphordonorzentrum die Reaktivität bzw. katalytische Aktivität ansonsten analoger Übergangsmetallkomplexe verändert werden kann. Entscheidend für die Reaktivität ist neben der Art und dem Aufbau der Liganden häufig auch deren Anordnung am Metallzentrum bzw. in mehrkernigen Komplexen an den Metallzentren (Beispiel: *trans*-Effekt^[1]).

Bei mehrkernigen Verbindungen besteht eine zusätzliche Option für eine verbrückende Koordination der Liganden. Mit diesem besonderen Bindungsmodus ist z. B. im Falle von CO eine Vielzahl von Carbonylkomplexen bekannt und eingehend untersucht worden.^[2] Dagegen kennt man eine verbrückende Koordination von Phosphanliganden bisher nicht. In Lehrbüchern der Anorganischen Chemie^[3] sowie in entsprechenden Monographien und Übersichtsartikeln^[4] wird übereinstimmend betont, daß tertiäre Phosphane zwar vielseitig verwendbare Liganden sind, aber stets terminal koordiniert werden. Daher sind formelmässig analoge Verbindungen wie z.B. $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und $[\text{Co}_2(\text{PR}_3)_8]$ strukturell verschieden. Während in dem Carbonylkomplex zwei der CO-Liganden eine Brückenposition einnehmen, liegen in dem Phosphan-Analogen sämtliche PR_3 -Einheiten endständig gebunden vor (Schema 1).^[2]



Schema 1: Vergleich der Strukturen der formelmässig analogen Verbindungen $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und $[\text{Co}_2(\text{PR}_3)_8]$

Woran liegt das? Die einfachste Erklärung ist, daß Verbindungen mit einem verbrückenden Phosphanliganden thermodynamisch nicht stabil sind. In der Literatur sind jedoch auch einige Hinweise zu finden, daß solch eine Koordinationsform auch für Phosphane möglich sein könnte. Erstmals wurde eine Bindung dieser Art von Braunstein im Jahre 1989 diskutiert, und zwar auf der Basis der Kristallstrukturbestimmung eines Pt_2Au_2 -Clusters mit der zentralen Einheit **A** (Schema 2) und der Isolobalanalogie von $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ und H sowie theoretischer Betrachtungen.^[5]



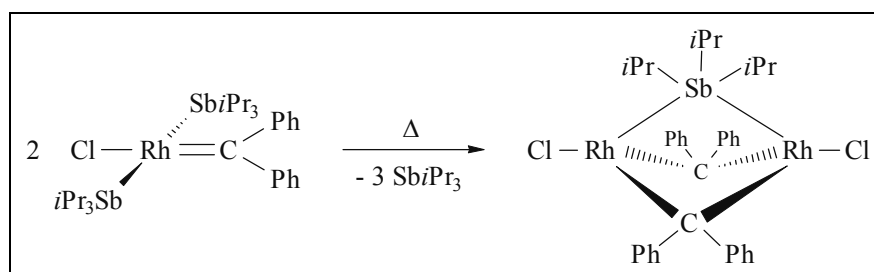
Schema 2: Strukturen mit PR_3 -Donor-Liganden in verbrückender und semiverbrückender Koordination – erste Hinweise auf die Möglichkeit der Koordination von Trialkylphosphanen als Brückenliganden

In der Folgezeit wurden einige wenige Komplexe mit einem Phosphanliganden in einer semiverbrückenden Position beschrieben. Dabei wurde allerdings die semiverbrückende Koordination entweder durch eine agostische Wechselwirkung einer P-H (**B**^[6]) oder einer P- C_{sp^2} - σ -Bindung (**C**^[7,8], **D**^[9]) mit dem benachbarten Metallzentrum erzwungen oder zumindest maßgeblich unterstützt.

Ein weiterer Beleg für die Hypothese einer thermodynamisch stabilen Phosphan-Brückenbindung stellt die von Alvarez et al. vorgestellte Bindungsanalyse der Modellverbindung $[(\text{H}_3\text{P})_2\text{Cu}(\mu\text{-PH}_3)_2\text{Cu}(\text{PH}_3)_2]^{2+}$ dar,^[10] welche aufgrund des Vorliegens eines pentakoordinierten Phosphoratoms im Kristall von CuP_2 (**E**) durchgeführt wurde und zur Klärung der ungewöhnlichen Bindungssituation beitrug. Eine nahezu symmetrische, dreifach verbrückende Funktion ist von PF_3 in einem Pd_3 -Komplex bekannt (**F**^[11]), was

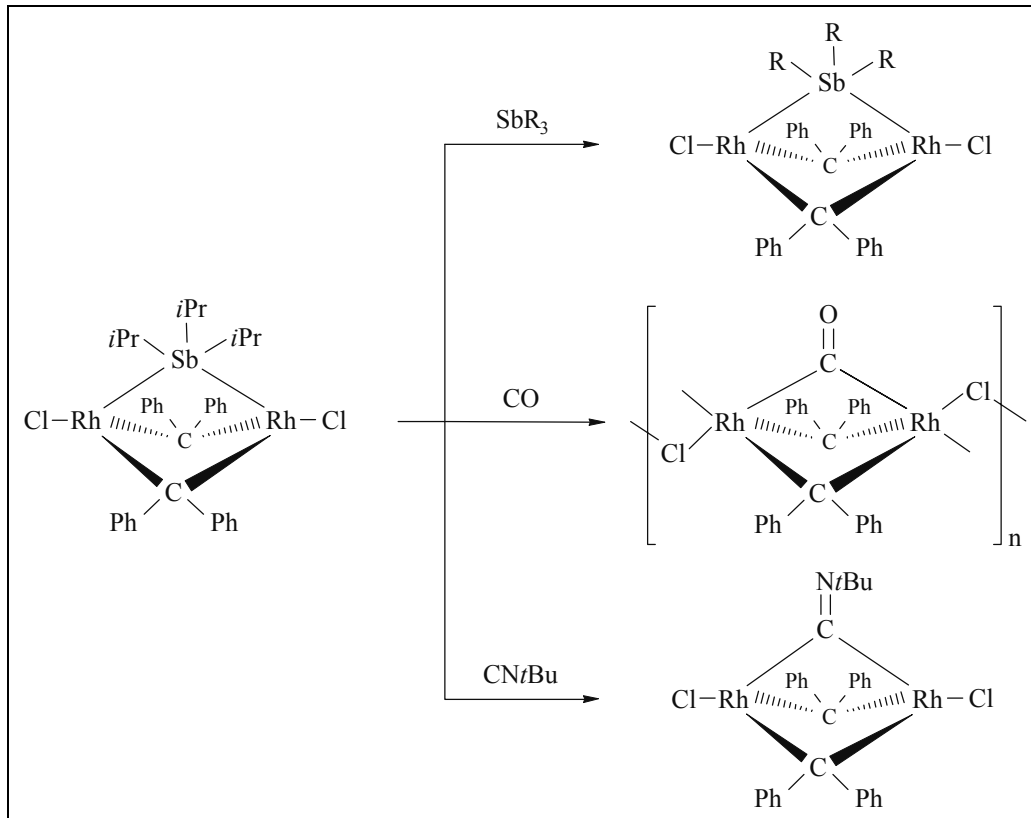
angesichts der Ähnlichkeit im Koordinationsverhalten von CO und PF₃ jedoch nicht sehr überraschend ist.^[12]

Das Postulat „Trialkyl/aryl-Phosphane verbrücken keine Metallzentren“, wurde erst kürzlich durch Arbeiten von *Peter Schwab* im eigenen Arbeitskreis ernsthaft ins Wanken gebracht. Bei Untersuchungen zur Reaktivität des zur Darstellung der Carbenrhodium-Komplexe *trans*-[RhCl(=CPh₂)(PR₃)₂] benötigten *SbiPr*₃-Komplexes *trans*-[RhCl(=CPh₂)(*SbiPr*₃)₂] stellte er fest, daß sich bei dessen Thermolyse unter teilweiser Abspaltung von *SbiPr*₃ der zweikernige Komplex [Rh₂Cl₂(μ-CPh₂)₂(μ-*SbiPr*₃)] bildet. Dieser enthält das zum Phosphan homologe Stiban erstmalig in einer verbrückenden Koordination (Schema 3).^[13]



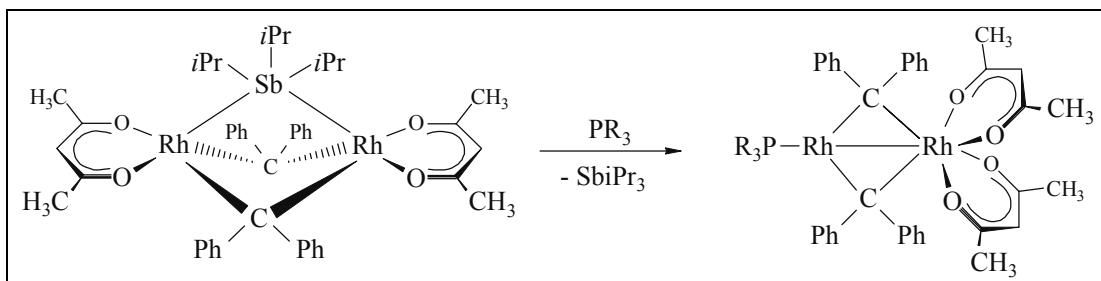
Schema 3: Darstellung eines Komplexes mit verbrückendem Stibanliganden

Der Komplex mit Rhodium(I) in einer tetraedrischen Umgebung ist bemerkenswert stabil und zersetzt sich erst oberhalb von 190°C. Nichtsdestoweniger erweist sich dieser als ziemlich reaktiv gegenüber Lewis-Basen wie CO, CNtBu oder sterisch weniger anspruchsvollen Trialkylstibanen, wobei der verbrückende *SbiPr*₃-Ligand ausgetauscht wird (Schema 4). Die Umsetzungen mit Phosphanen und Arsanen führen jedoch nicht zum erhofften Erfolg. So findet mit letzteren keine Reaktion statt, wohingegen mit PR₃ (PR₃ = *PiPr*₃, *PPhiPr*₂, *PPh*₂*iPr*, *PPh*₃, *PMePh*₂) eine Spaltung in die einkernigen Verbindungen *trans*-[RhCl(=CPh₂)(PR₃)₂] eintritt. Mit *PMe*₃ und Phosphiten wie *P(OEt)*₃ und *P(OPh)*₃ werden komplexe Produktgemische erhalten.^[14a]



Schema 4: Reaktionen des $\mu\text{-SbPr}_3$ -Komplexes mit Neutralliganden

Ulrich Herber, welcher die Arbeiten von Peter Schwab fortführte, konnte zeigen, daß sich die Reaktivität des zweikernigen Komplexes gegenüber sterisch anspruchsvollen Phosphanen dramatisch ändert, wenn die axialen Chloro- durch chelatisierende Acetylacetonatoliganden ersetzt werden.^[14] Es ist wohl das bemerkenswerteste Ergebnis dieser Studien, daß auf diesem Wege eine neue Klasse von gemischtvalenten $\text{Rh}^0\text{-Rh}^{\text{II}}$ -Verbindungen dargestellt werden kann (Schema 5).



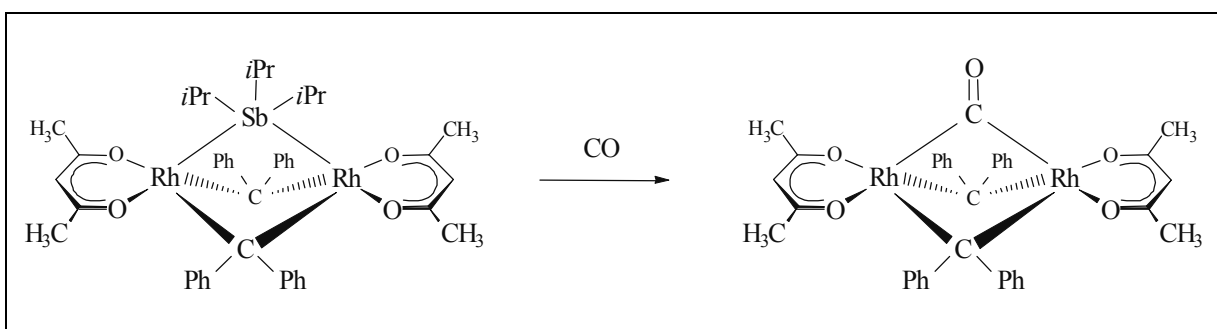
Schema 5: Darstellung von gemischtvalenten $\text{Rh}^0\text{-Rh}^{\text{II}}$ -Verbindungen mit unterschiedlichen Phosphanliganden ($\text{PR}_3 = \text{P}i\text{Pr}_3, \text{P}i\text{Pr}_2\text{Ph}, \text{P}i\text{PrPh}_2, \text{PPh}_3$)

Vorrangiges Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen zweikernigen Komplex mit einem verbrückenden Phosphanliganden darzustellen. Wie die Arbeiten von U. Herber gezeigt haben, wird das Reaktionsverhalten von Komplexen des Typs $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ gegenüber Phosphanen stark von den anionischen Liganden X beeinflusst. Vor diesem Hintergrund schien es durchaus vorstellbar, daß ein Zweikerngerüst $\{\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2\}$ existieren könnte, das einen verbrückenden Phosphanliganden toleriert. Es galt deshalb zunächst, eine möglichst große Palette von Verbindungen des Typs $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ zu synthetisieren und ihr chemisches Verhalten im Allgemeinen und im Hinblick auf das gesteckte Ziel insbesondere ihre Reaktivität gegenüber Phosphanen zu untersuchen.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

1 DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT ZWEIKERNIGER RHODIUMKOMPLEXE MIT VERBRÜCKENDEM STIBANLIGANDEN

Wie schon in der Einleitung erwähnt, reagiert der Komplex $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit SbMe_3 und SbEt_3 sowie mit CO und $t\text{BuNC}$ *nicht* unter Spaltung der Carbenbrücken. Es bleibt vielmehr das Molekülgrundgerüst erhalten, wobei der neue Ligand die vormalige Position von SbiPr_3 einnimmt. Der zweifach acac-substituierte Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ zeigt gegenüber CO eine analoge Reaktivität wie der Dichloro-Komplex (Schema 1-1). Im Unterschied zum Dichlorocarbonyl-Komplex $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CO})]_n$ ist die entsprechende Bis(acac)-Verbindung jedoch monomer und nicht polymer aufgebaut.



Schema 1-1

Um den Kenntnisstand zur Reaktivität der Komplexe des Typs $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ zu erweitern, sollten zuerst die bestehenden Lücken in den Reaktivitätsstudien des Bis(acac)-Komplexes gegenüber $\text{CN}t\text{Bu}$ und Stibanen geschlossen werden. Für den ebenfalls schon bekannten gemischten Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$, dessen Reaktivität

bisher nicht untersucht worden war, war aufgrund seines unsymmetrischen Aufbaus ein abweichendes Reaktionsverhalten durchaus zu erwarten. Deshalb sollten auch die chemischen Eigenschaften dieser Verbindung umfassend untersucht werden.

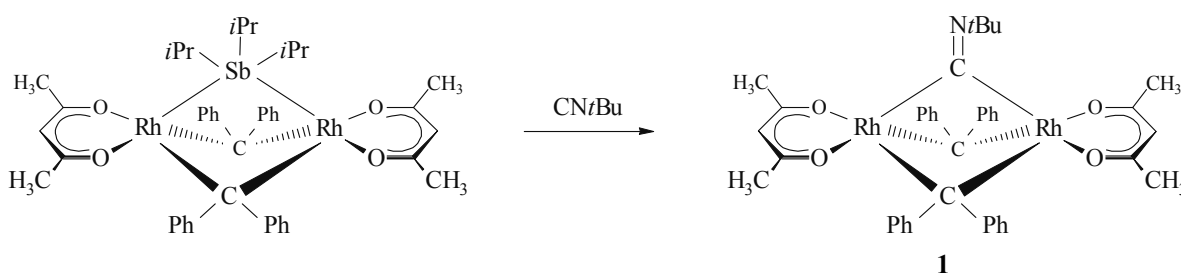
Im Anschluß daran sollten weitere Komplexe des Typs $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit sowohl chelatisierenden als auch nicht-chelatisierenden anionischen Liganden X und X' dargestellt werden.

1.1 Reaktivität der Stiban-verbrückten Komplexe $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (X, X' = Cl, $\kappa^2\text{-acac}$) gegenüber $\text{CN}t\text{Bu}$, CO und Stibanen

1.1.1 Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CN}t\text{Bu})]$

Wie einleitend erwähnt, sollte die Reaktivität des Bis(acac)-Komplexes $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ gegenüber *tert*-Butylisonitril und die des Komplexes $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ gegenüber *tert*-Butylisonitril und CO untersucht werden.

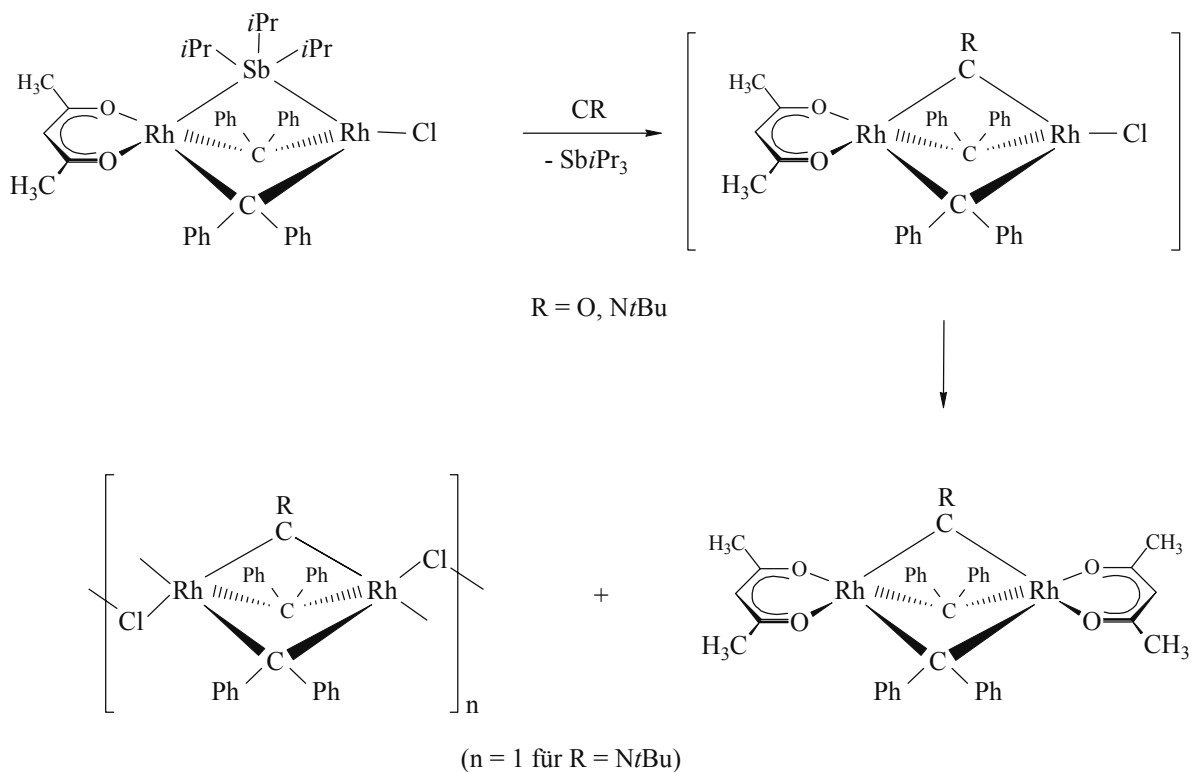
Setzt man eine Lösung des Zweikernkomplexes $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ in Pentan bei -50°C mit einer äquimolaren Menge an $\text{CN}t\text{Bu}$ um, so ändert sich binnen 45 Minuten die Farbe der Lösung von Braunrot nach Hellrot. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man wie erwartet den isonitrilverbrückten Zweikernkomplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CN}t\text{Bu})]$ (**1**) in 89%iger Ausbeute in Form eines roten Feststoffs (Gleichung 1-1).



Gleichung 1-1

Die sowohl in Benzol und Diethylether als auch in Pentan sehr gut lösliche Verbindung **1** wurde anhand einer korrekten Elementaranalyse sowie der spektroskopischen Daten, die keine Besonderheiten aufweisen, charakterisiert.

Auch der Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-Sb}i\text{Pr}_3)]$ reagiert erwartungsgemäß mit $\text{CN}t\text{Bu}$ sowie mit CO . In beiden Fällen tritt beim allmählichen Erwärmen der auf -78°C abgekühlten etherischen Reaktionslösung auf Raumtemperatur ein Farbwechsel von Braunrot nach Hellrot unter gleichzeitiger Bildung eines roten Niederschlags ein. Aus der überstehenden Lösung kann jeweils ein roter Feststoff isoliert werden, der sich laut den spektroskopischen Daten als $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CN}t\text{Bu})]$ (**1**) bzw. $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CO})]$ ^[14] erweist. Der aus der Reaktionslösung ausgefallene Feststoff kann als der bekannte, schwerlösliche bzw. unlösliche Komplex $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CN}t\text{Bu})]$ ^[13] bzw. $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CO})]$ ^[13] identifiziert werden. Die überraschenden Ergebnisse sind in Gleichung 1-2 zusammengefaßt.



Gleichung 1-2

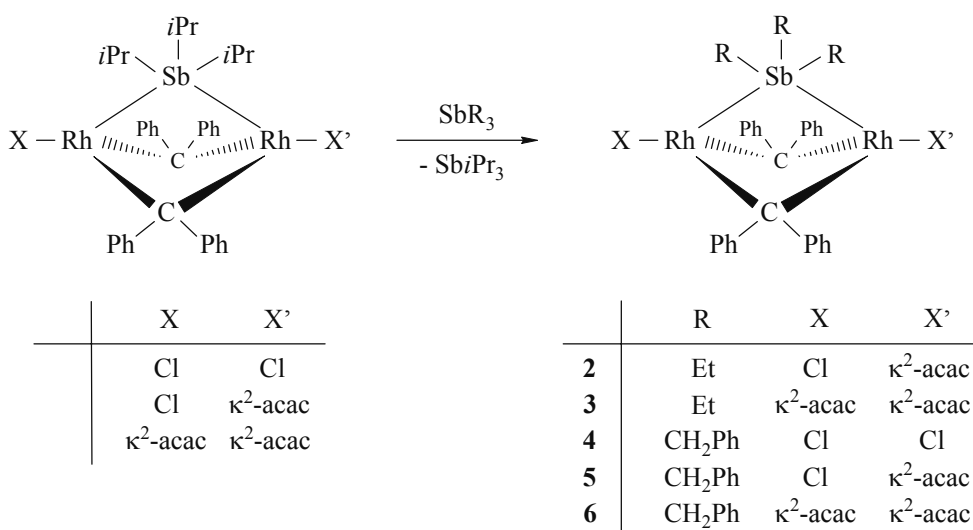
$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Kontrollen zeigen, daß die Reaktionslösungen neben $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CR})]$ ($\text{R} = \text{O}, \text{N}t\text{Bu}$) in sehr geringem Umfang noch weitere Verbindungen enthalten. Es läßt sich aber nicht eindeutig beweisen, daß sich darunter die gemischtsubstituierten Komplexe $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CR})]$ befinden. Eine mögliche Erklärung für die Instabilität der Verbindungen $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CR})]$ in Lösung könnte das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CR})]$ und

den Komplexen $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CR})]$ und $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CR})]$ sein. Da die Dichloro-Verbindung schwerlöslich bzw. unlöslich ist, verschiebt sich das Gleichgewicht vollständig auf die Seite der symmetrischen Produkte.

1.1.2 Darstellung SbEt_3 - und $\text{Sb}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ -verbrückter Komplexe

Der Komplex $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ wurde bereits mit SbEt_3 umgesetzt, wobei sich der analoge SbEt_3 -Komplex bildet.^[13] Es sollten nun auch die acac-Komplexe hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber SbEt_3 untersucht werden. Daneben erschien es interessant, die Reaktivität der SbiPr_3 -Komplexe sowohl gegenüber dem sterisch anspruchsvollen Tribenzylstiban als auch gegenüber Triphenylstiban zu studieren. Der Tolman'sche Kegelwinkel von SbPh_3 liegt mit 143° genau zwischen dem von SbEt_3 (131°) und SbiPr_3 (157°).^[4e] Vom sterischen Gesichtspunkt her könnte ein Komplex mit einem verbrückenden SbPh_3 -Liganden also durchaus stabil sein.

Bemerkenswerterweise verhält sich der Komplex $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ gegenüber SbPh_3 selbst bei höherer Temperatur und einem großen Überschuss an Stiban völlig inert. Analog verhalten sich auch die acac-substituierten Komplexe. Dagegen gelingt es, durch Umsetzung der SbiPr_3 -Komplexe mit jeweils einem Überschuss an SbEt_3 bzw. $\text{Sb}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ in guten bis sehr guten Ausbeuten die Komplexe $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{X}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbEt}_3)]$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**2**), $\text{X} = \kappa^2\text{-acac}$ (**3**)] bzw. $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2\{\mu\text{-Sb}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\}]$ [$\text{X}, \text{X}' = \text{Cl}$ (**4**); $\text{X} = \text{Cl}, \text{X}' = \kappa^2\text{-acac}$ (**5**); $\text{X}, \text{X}' = \kappa^2\text{-acac}$ (**6**)] zu synthetisieren (Gleichung 1-3).



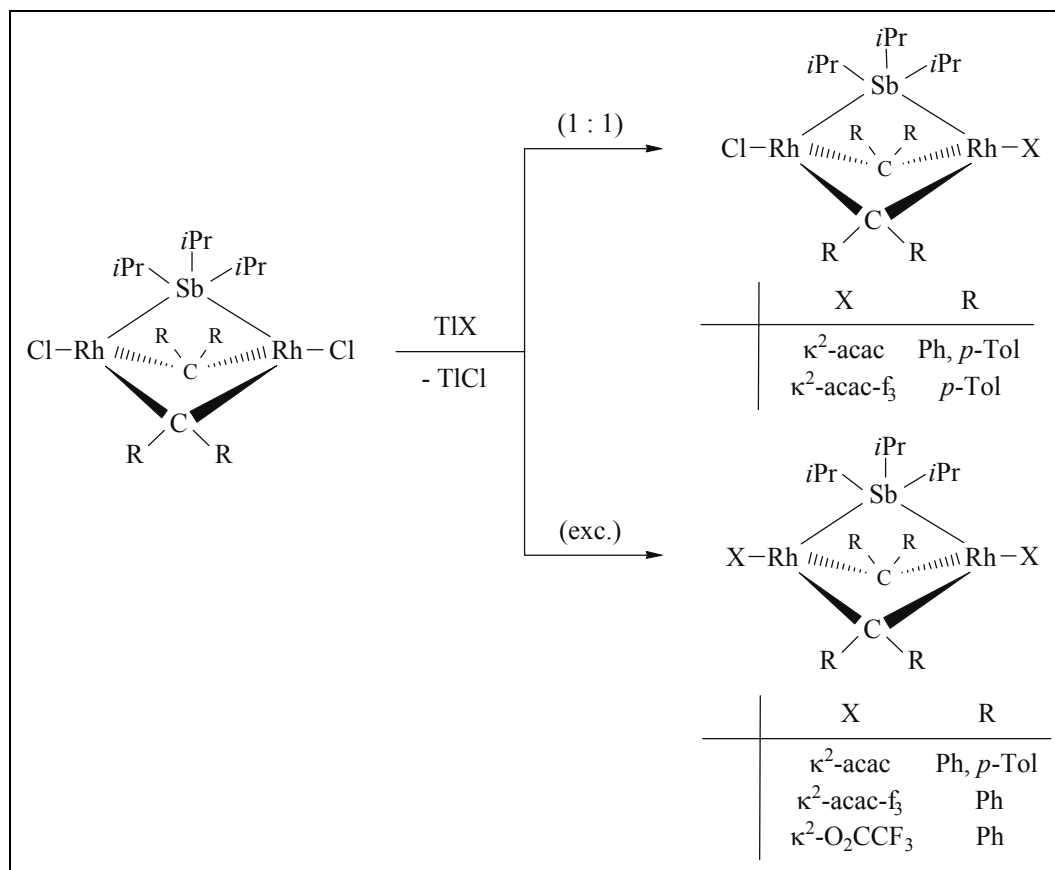
Gleichung 1-3

Die Zusammensetzung der braunen bis hellbraunen Feststoffe ist durch korrekte CH-Analysen belegt. Während die Dichloro-Verbindung **4** unlöslich in Pentan und Diethylether, schlecht löslich in Aceton und Benzol und gut löslich in Dichlormethan ist, sind die acac-Komplexe **2**, **3**, **5** und **6** in den angeführten Lösungsmitteln deutlich besser löslich. Wie auch schon bei den entsprechenden $\text{Sb}i\text{Pr}_3$ -Verbindungen beobachtet, ist auch mit SbEt_3 und $\text{Sb}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ als verbrückendem Liganden der gemischte Chloro(acac)-Komplex thermisch beständiger als die beiden symmetrischen Verbindungen. Die ^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Daten sowie ein Massenspektrum für **3** stützen die in Gleichung 1-3 skizzierten Strukturvorschläge. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **2** - **6** stimmen die chemischen Verschiebungen und Aufspaltungsmuster der Protonen/Kohlenstoffresonanzen des Molekülgrundgerüsts $\{\text{X-Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh-X}'\}$ mit den Werten der Edukte nahezu überein und werden daher nicht näher diskutiert.

1.2 Versuche zur Substitution des anionischen Liganden

U. Herber konnte zeigen, daß der Austausch eines oder beider Chloroliganden in $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CR}_2)_2(\mu\text{-Sb}i\text{Pr}_3)]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, *p*-Tol) gegen acac, acac- f_3 oder O_2CCF_3 durch Umsetzung mit den entsprechenden Thalliumsalzen gelingt.^[14] Die Triebkraft der Reaktion ist die Bildung von schwerlöslichem TlCl (Schema 1-2). Versuche anstatt der stark toxischen Thalliumsalze Silbersalze zu verwenden, hatten keinen Erfolg. Aufgrund von Redoxreaktionen kam es stets zur Bildung von komplexen Produktgemischen.

Da die axial ständigen anionischen Liganden für die Reaktivität der Stiban-verbrückten Verbindungen gegenüber Phosphanen entscheidend sind (s. Einleitung), sollte die bisher relativ begrenzte Palette an Komplexen mit verschiedenen anionischen Liganden erweitert werden. Zuerst war es jedoch ratsam, nach einer Alternative zur Verwendung von Thalliumsalzen zu suchen.

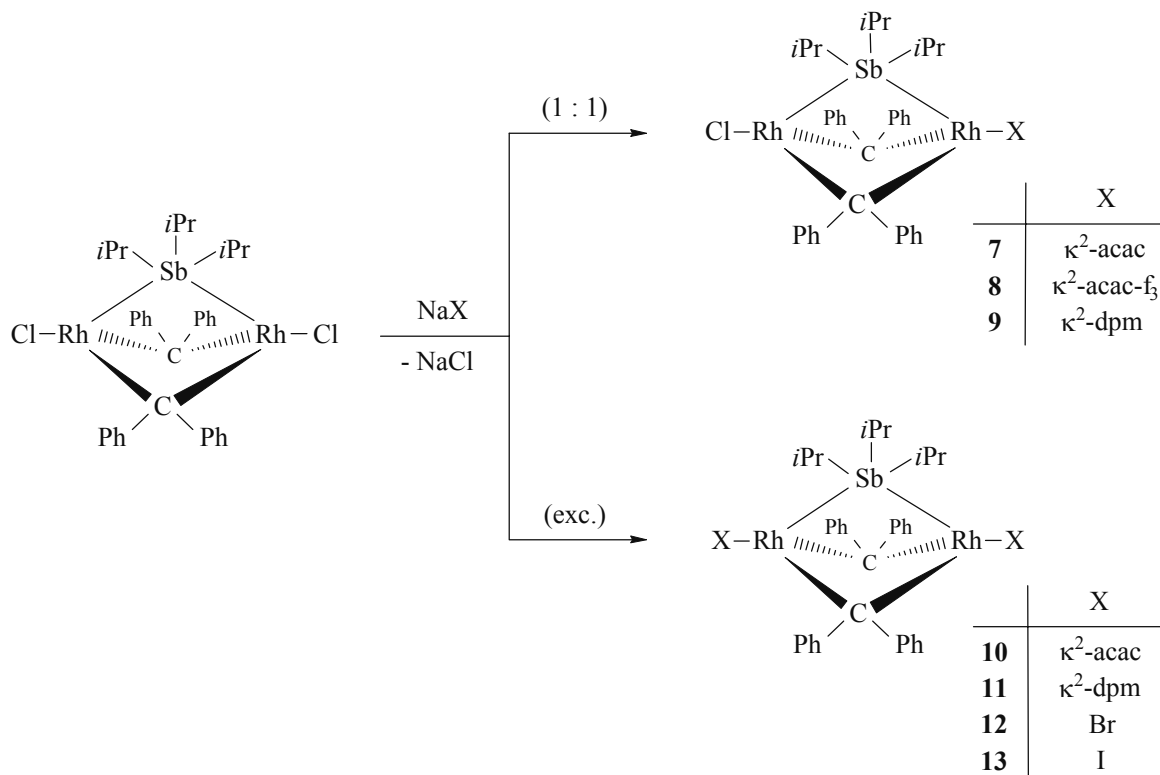


Schema 1-2: Übersicht aller bisher bekannter Komplexe des Typs $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CR}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$

1.2.1 Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit Natriumsalzen

P. Schwab gelang es, im Komplex $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ beide Chloroliganden durch Umsetzung mit NaC_5H_5 zu substituieren, wobei er unter Abspaltung von SbiPr_3 den Komplex $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}\}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2]$ erhielt.^[13] Deshalb erschien auch die Einführung von acac und anderen anionischen Liganden mit Hilfe der entsprechenden Natriumsalze als durchaus möglich.

Tatsächlich können durch Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit je einem Äquivalent der Natriumsalze des Acetylacetons, des Trifluoracetylacetons oder des sperrigen Dipivaloylmethans $[\{t\text{Bu}(\text{CO})\}_2\text{CH}_2, \text{dpmH}]$ ^[15] die einfach substituierten Komplexe $[\text{Rh}_2\text{XCl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ [$\text{X} = \kappa^2\text{-acac}$ (**7**)^[14], $\kappa^2\text{-acac-f}_3$ (**8**), $\kappa^2\text{-dpm}$ (**9**)] in sehr guter Ausbeute erhalten werden (Gleichung 1-4).



Gleichung 1-4

Es gelingt ebenso, beide Chloroliganden in $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ durch Umsetzung mit $\text{Na}(\text{acac})$ zu substituieren. Man erhält den Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**10**) in vergleichbar hoher Ausbeute (86%) wie im Fall der Umsetzung mit $\text{Tl}(\text{acac})$.^[14] Die geringere Reaktivität von $\text{Na}(\text{acac})$ gegenüber $\text{Tl}(\text{acac})$ zeigt sich jedoch in der Notwendigkeit, einen großen Überschuss des Salzes einsetzen zu müssen, sowie einer um das zwölffache verlängerten Reaktionszeit. Die verringerte Reaktivität des Natriumsalzes ist vermutlich auch der Grund, weshalb der Dichloro-Komplex selbst mit einem großen Überschuss $\text{Na}(\text{acac-}f_3)$ und nach mehrtägiger Reaktion nur zu einem Gemisch aus **8** und dem bereits bekannten Bis(acac- f_3)-Komplex (zu je gleichen Anteilen) reagiert. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zur Bildung von Zersetzungsprodukten.

Dagegen verläuft die Umsetzung des Dichloro-Komplexes mit einem Überschuss $\text{Na}(\text{dpm})$ vollständig zum symmetrischen Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-dpm})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**11**). Es gelingt allerdings weder durch fraktionierende Kristallisation noch durch chromatographische Methoden das überschüssige Natriumsalz gänzlich abzutrennen. Bei Verwendung stöchiometrischer Mengen an $\text{Na}(\text{dpm})$ beginnt sich der Produktkomplex bereits zu zersetzen, bevor der Umsatz vollständig ist.

Bei den bisher eingeführten Anionen (acac, acac-f₃, dpm, O₂CCF₃) handelt es sich ausschließlich um chelatisierende Liganden. Es sollte nun untersucht werden, ob die Substitution der Chloroliganden in [Rh₂Cl₂(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] auch durch Halogenidionen gelingt.

Setzt man den Dichloro-Komplex mit einem großen Überschuß Natriumbromid bzw. Natriumiodid um, so können nach geeigneter Aufarbeitung tatsächlich die zweifach substituierten Komplexe [Rh₂Br₂(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] (**12**) und [Rh₂I₂(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] (**13**) in sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Dagegen führen Versuche, durch Umsetzung von [Rh₂Cl₂(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] mit fein pulverisiertem Natrium- bzw. Cäsiumfluorid Chlorid durch Fluorid zu ersetzen, nicht zum Erfolg. Während das Natriumsalz mit [Rh₂Cl₂(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] nicht reagiert, entsteht bei der Umsetzung mit dem Cäsiumsalz ein komplexes Produktgemisch.

Die Komplexe **12** und **13** sind wie der Dichloro-Komplex unlöslich in Pentan. Bei Verwendung von Diethylether als Solvens stellt man eine kontinuierliche Verbesserung der Löslichkeit in der Reihe vom Chloro- zum Iodokomplex fest. In Aceton, Benzol und Dichlormethan sind **12** und **13** sehr gut löslich. Während der Chlorokomplex thermisch stark belastbar ist (bis 190°C stabil) liegt der Zersetzungspunkt des Bromokomplexes bei 174°C und der des Iodokomplexes bei 136°C.

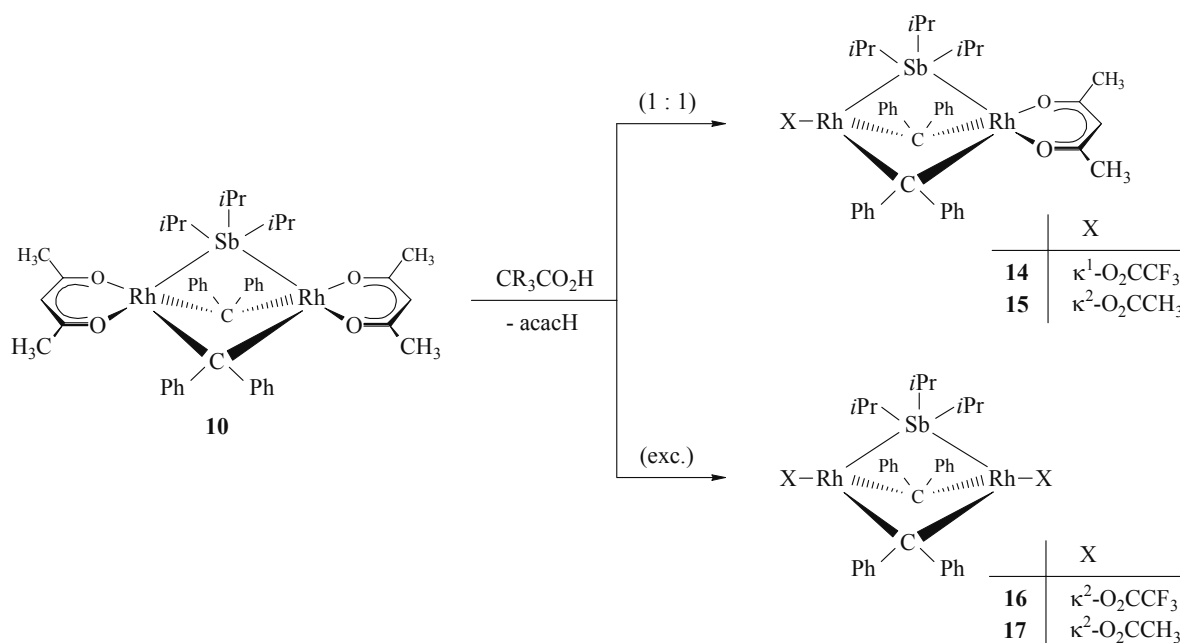
Die Verbindungen **8**, **9**, **11**, **12** und **13** konnten aufgrund der spektroskopischen Daten charakterisiert werden, welche keine Besonderheiten aufweisen. Für **8**, **9**, **12** und **13** liegen korrekte Elementaranalysen vor. Die Zusammensetzung von **12** und **13** ist außerdem durch FAB-Massenspektren gesichert.

1.2.2 Darstellung von Stiban-verbrückten Komplexen mit Trifluoracetato- und Acetatoliganden

Wie bereits einleitend erwähnt, verändert sich die Reaktivität des Komplexes [Rh₂Cl₂(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] gegenüber Phosphanen dramatisch, wenn die Chloro- durch chelatisierende acac-Liganden substituiert werden. Zur näheren Untersuchung des Einflusses von Chelatliganden auf das Reaktionsverhalten der Stiban-verbrückten Verbindungen gegenüber Phosphanen schien es ratsam, neben weiteren symmetrischen Komplexen des Typs [Rh₂X₂(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] (X = anionischer Chelatligand) auch unsymmetrische Komplexe

$[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ [$\text{X}, \text{X}' = \text{anionischer Chelatligand } (\kappa^2\text{-acac}, \kappa^2\text{-O}_2\text{CCF}_3, \kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)$] darzustellen.

Während die Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**7**) selbst mit einem Überschuss $\text{Tl}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$ nicht vollständig verläuft und der gewünschte Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**14**) nicht in reiner Form erhalten werden kann, ist dieser ausgehend von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**10**) und 1.1 Moläquivalenten Trifluoressigsäure analysenrein und in sehr guter Ausbeute zugänglich (Gleichung 1-5).



Gleichung 1-5

Das IR-Spektrum des Komplexes **14** zeigt neben den Signalen des acac-Liganden eine Bande bei 1704 cm^{-1} , die auf die Koordination des Trifluoracetatoliganden über ein Sauerstoffatom hinweist.^[16] Dies ist erstaunlich, da im Bis(trifluoracetato)-Komplex beide Carboxylatoliganden chelatartig gebunden sind.^[14a,c]

Bisher war es nicht gelungen, einen Stiban-verbrückten Komplex mit einem Acetatoliganden darzustellen. Während die Natrium- und Kaliumsalze der Essigsäure mit $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ nicht reagieren, bildet sich mit dem entsprechenden Thalliumsalz ein komplexes Produktgemisch.^[14a]

Um einen zu **14** analogen Acetatokomplex darzustellen, wurde deshalb eine toluolische Lösung von **10** tropfenweise mit einer Lösung von einem Äquivalent Essigsäure in Toluol bei

-78°C versetzt. Das ^1H -NMR-Spektrum des nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhaltenen Rohprodukts zeigt, daß ein Gemisch vorliegt, daß sich aus ca. 80% $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**15**), ca. 10% des Eduktkomplexes **10** und ca. 10% $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**17**) zusammensetzt. Es gelingt weder durch chromatographische Methoden – hierbei kommt es zur Zersetzung von **15** – noch durch fraktionierende Kristallisation, die Verbindung **15** in reiner Form zu isolieren.

Dagegen sind die Komplexe $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCR}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ [R = F (**16**)^[14a,c], H (**17**)] durch Umsetzung von **10** mit einem großen Überschuss Trifluoressigsäure bzw. Essigsäure analysenrein erhältlich. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten der Komplexe **14**, **15** und **17** stimmen gut mit den Erwartungen überein und werden daher nicht näher diskutiert. Die IR-Daten von **15** [$\nu_{\text{sym}}(\text{OCO}) = 1452 \text{ cm}^{-1}$] und **17** [$\nu_{\text{asym}}(\text{OCO}) = 1525$, $\nu_{\text{sym}}(\text{OCO}) = 1452 \text{ cm}^{-1}$] lassen eindeutig auf eine chelatisierende Koordination der Acetatoliganden schließen.^[16]

1.2.3 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$

Um detaillierte Informationen über die Metall-Ligand-Bindungsverhältnisse zu erhalten, wurde der Zweikernkomplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**17**) von C. D. Brandt kristallstrukturanalytisch untersucht. Geeignete Einkristalle bilden sich beim langsamen Eindampfen einer gesättigten Lösung von **17** in Benzol.

Das Ergebnis der Strukturuntersuchung ist in Abbildung 1-1 dargestellt. Ausgewählte Daten sind in den Tabellen 1-1 und 1-2 zusammengefaßt. Der Komplex **17** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$. Die Elementarzelle weist folgende Parameter auf: $a = 19.0176(10)$, $b = 20.0618(11)$, $c = 11.0473(6) \text{ \AA}$, $\beta = 103.3600(10)^\circ$, $V = 4100.8(4) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{ber.}} = 1.596 \text{ g cm}^{-3}$. Die asymmetrische Einheit enthält neben dem Komplex ein Molekül Benzol.

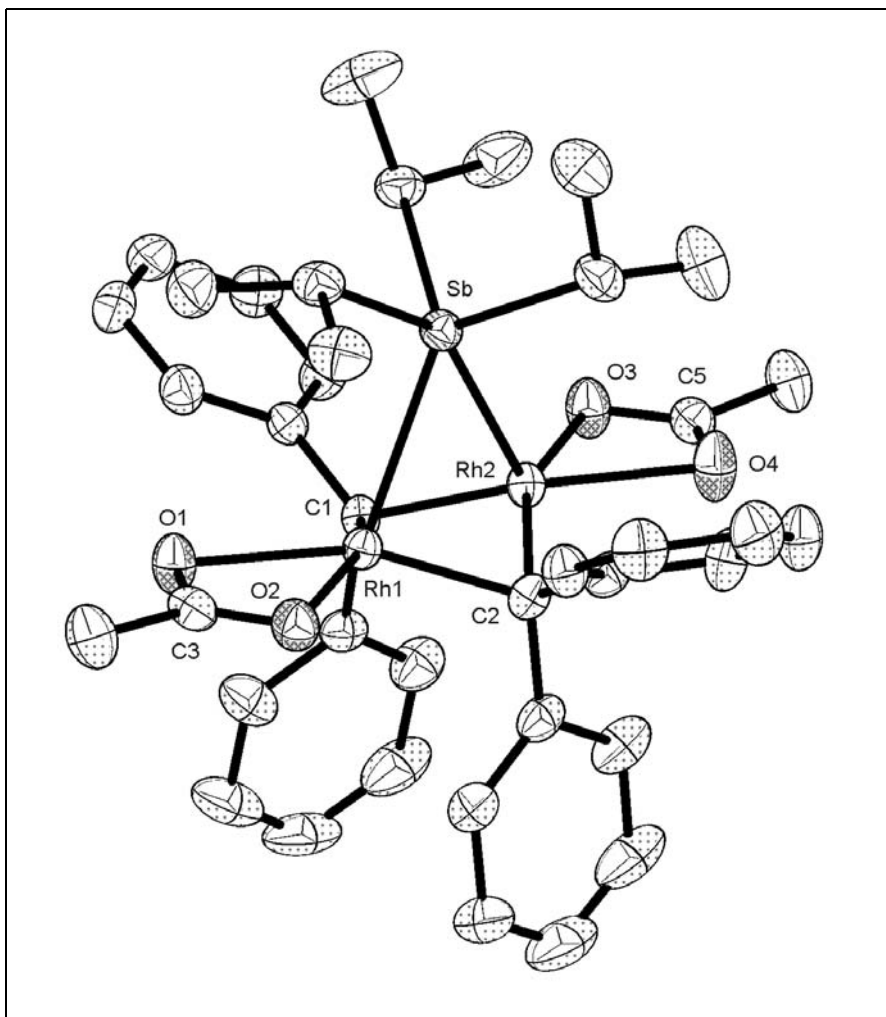


Abbildung 1-1 Molekülstruktur von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbIPr}_3)]$ (17) im Kristall

Tabelle 1-1: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) der Verbindung 17:

Rh1-Rh2	2.5429(3)	Rh1-O1	2.2192(16)
Rh1-Sb	2.6902(2)	Rh1-O2	2.2455(16)
Rh2-Sb	2.7126(2)	Rh2-O3	2.1994(17)
Rh1-C1	2.005(2)	Rh2-O4	2.2305(17)
Rh1-C2	2.008(2)	Rh1-C3	2.582(2)
Rh2-C1	1.997(2)	Rh2-C5	2.575(2)
Rh2-C2	1.992(2)		

Die Zahlen in Klammern stellen jeweils die abgeschätzte Standardabweichung der letzten signifikanten Ziffern dar.

Tabelle 1-2: Ausgewählte Bindungswinkel (Grad) der Verbindung **17**:

Rh1-Sb-Rh2	56.154(6)	O3-Rh2-O4	58.57(6)
Rh1-Rh2-Sb	61.478(7)	O1-C3-O2	119.6(2)
Rh2-Rh1-Sb	62.368(6)	O3-C5-O4	118.6(2)
Rh1-C1-Rh2	78.89(8)	Rh1-Rh2-C5	179.66(6)
Rh1-C2-Rh2	78.94(8)	Rh2-Rh1-C3	178.45(6)
O1-Rh1-O2	58.48(6)		

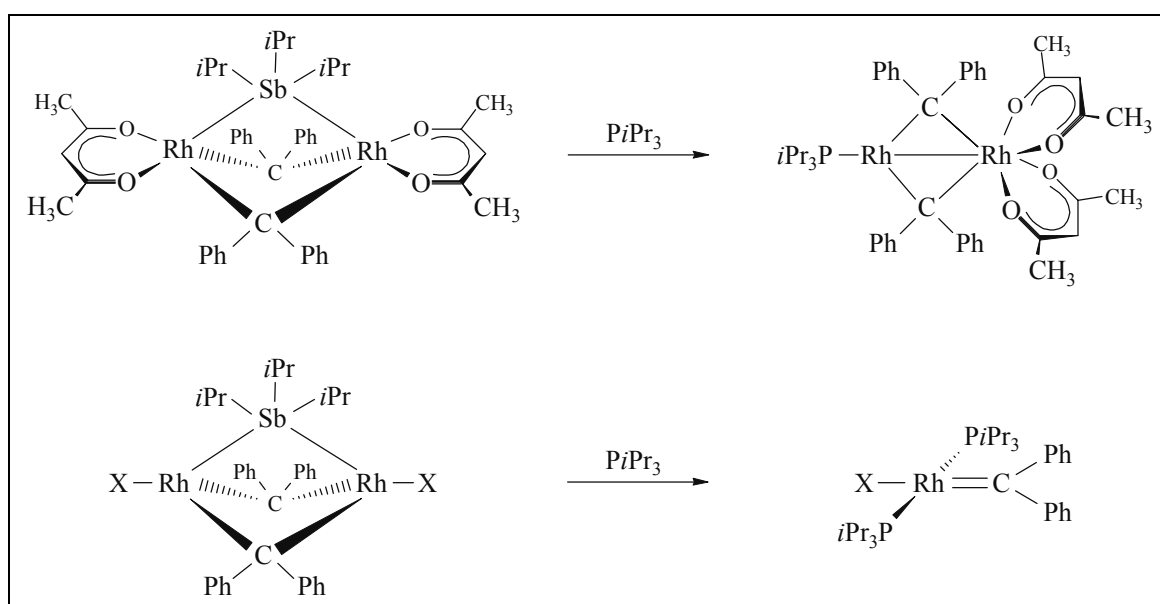
Die Zahlen in Klammern stellen jeweils die abgeschätzte Standardabweichung der letzten signifikanten Ziffern dar.

Wie der Abbildung 1-1 zu entnehmen ist, ähnelt die Struktur der zentralen Moleküleinheit $\{\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)\text{Rh}\}$ von **17** stark derjenigen des Komplexes $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$.^[13] Der Rh-Rh-Abstand [2.5429(3) Å], die Rh-C- [1.992(2)-2.008(2) Å] und die Rh-Sb-Abstände [2.6902(2) und 2.7126(2) Å] unterscheiden sich kaum von den Werten des Dichloro-Komplexes [Rh-Rh: 2.5349(5), Rh-C: ca. 2.0, Rh-Sb: 2.6868(5) und 2.6695(5) Å]. Offensichtlich hat die formale Substitution der Chloro- durch die chelatisierenden Acetatoliganden und der damit verbundenen Erhöhung der Koordinationszahl der Rhodiumzentren von vier auf fünf keinen merklichen Einfluß auf die Geometrie des zentralen Molekülfragments.

Im Gegensatz zum Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CO})]$,^[14] in dem die anionischen Chelatliganden zueinander propellerartig angeordnet sind, liegen die Sauerstoffatome der Acetatoliganden von **17** in einer Ebene. Die Acetatoliganden sind chelatartig koordiniert. Die Rh-O-Abstände unterscheiden sich nur unwesentlich. Die Winkel Rh1-Rh2-C5 und Rh2-Rh1-C3 sind wie der Winkel Rh-Rh-Cl in $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ annähernd 180°.

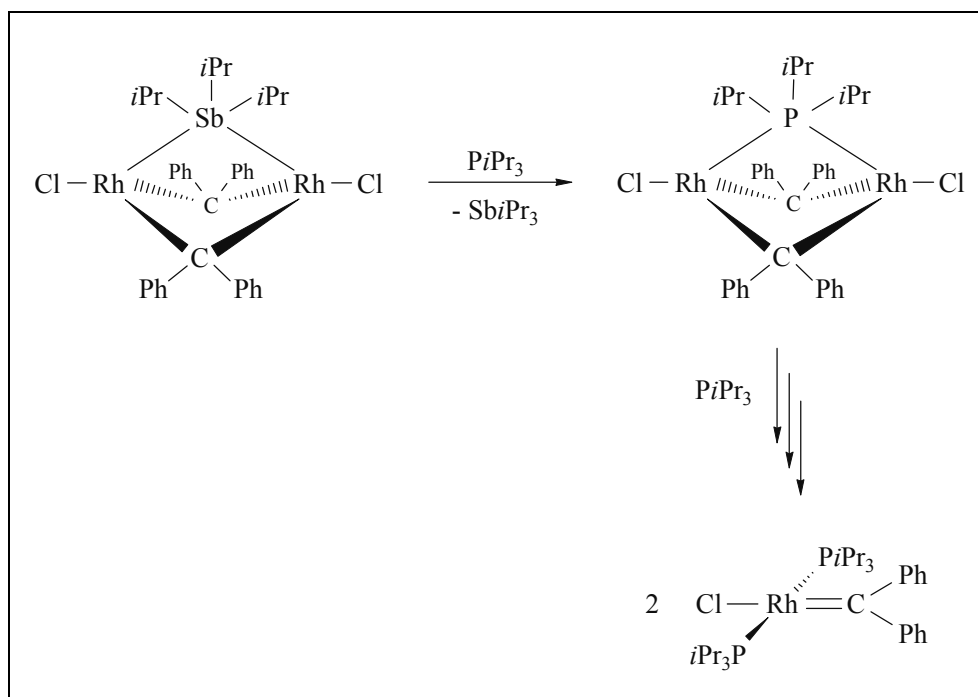
2 SYNTHESE, STRUKTUR UND REAKTIVITÄT ZWEIKERNIGER RHODIUMKOMPLEXE MIT VERBRÜCKENDEM PHOSPHANLIGANDEN

Die Komplexe mit der zentralen Moleküleinheit $\{\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)\text{Rh}\}$ bieten die Chance, in einer Ligandaustausch-Reaktion den Stibanliganden durch einen Liganden mit vergleichsweise höherem Donorvermögen zu ersetzen. Wie die Versuche mit CO , $\text{CN}t\text{Bu}$, SbMe_3 , SbEt_3 und $\text{Sb}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ gezeigt haben, ist dies prinzipiell möglich. Trotz zahlreicher Experimente war es bisher nicht gelungen, einen Komplex zu synthetisieren, der einen Phosphanliganden in verbrückender Position trägt. Diese Studien konnten allerdings zeigen, daß die Reaktivität der Stiban-verbrückten Verbindungen des Typs $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ gegenüber Phosphanliganden stark von der Art der anionischen Liganden X abhängig ist. So reagiert $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit PiPr_3 unter Wanderung eines Acetylacetonatoliganden an das benachbarte Rhodiumzentrum zum gemischtvalenten Zweikernkomplex $[(\text{iPr}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (Schema 2-1).^[14] Demgegenüber werden bei der Umsetzung der entsprechenden Dichloro- bzw. Bis(trifluoracetato)-Verbindungen $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \kappa^2\text{-O}_2\text{CCF}_3$) mit PiPr_3 unter Spaltung der Carbenbrücken die mononuklearen Komplexe $\text{trans-}[\text{RhX}(\text{=CPh}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$ gebildet.^[13,14a]



Schema 2-1 ($\text{X} = \text{Cl}, \kappa^2\text{-O}_2\text{CCF}_3$)

Als Intermediat bei der Reaktion des Dichloro-Komplexes wurde ein Phosphan-verbrückter Zweikernkomplex der Zusammensetzung $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PiPr}_3)]$ postuliert (Schema 2-2).^[13a] Für die Existenz dieses Komplexes konnten aber selbst bei tiefen Temperaturen keine spektroskopischen Hinweise erhalten werden, was damit erklärt wurde, daß die Spaltung der Rh-C_{Carben}-Bindungen durch Angriff weiterer Phosphanmoleküle wesentlich schneller erfolgt als die im vermutlich ersten Reaktionsschritt stattfindende Verdrängung des Stibanliganden.



Schema 2-2: Vorgeschlagener Bildungsmechanismus von *trans*- $[\text{RhCl}(\text{=CPh}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$ ausgehend von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ und PiPr_3

Eine Molekülorbital-Berechnung zu dem imaginären Komplex $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PiPr}_3)]$ hatte zum Ergebnis, daß dieser prinzipiell stabil und analog zur entsprechenden Stibanverbindung gebaut sein sollte.^[13a] Daß die Darstellung eines Phosphan-verbrückten Komplexes ausgehend von $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ und PR_3 bisher nicht gelungen ist, sollte demzufolge nicht ein thermodynamisches, sondern ein kinetisches Problem sein.

2.1 Versuche zur Synthese von $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)]$ durch Umsetzungen von $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit PR_3

Wenn man den in Schema 2-2 skizzierten Vorschlag zum Mechanismus der Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit PiPr_3 für eine Strategie zur Synthese eines Komplexes des Typs $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)]$ zugrunde legt, so ist es der Kern des Problems, daß der Zielkomplex bevorzugt mit Phosphan weiterreagiert. Eine Möglichkeit, dies zu verhindern, könnte sein, durch Verwendung von chelatisierenden anionischen Liganden X bzw. X' die freien Koordinationsstellen an den Rhodiumzentren zumindest teilweise zu blockieren. Neben dieser kinetischen Stabilisierung wäre es denkbar, daß Chelatliganden die elektronisch ungesättigten Zweikernkomplexe auch thermodynamisch stabilisieren können.

Es sollte daher untersucht werden, ob die Darstellung eines Phosphan-verbrückten Komplexes ausgehend von geeigneten Komplexen des Typs $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (X = X' = Chelatligand; X = Chelatligand, X' = monodentater Ligand) und Phosphanen gelingt.

2.1.1 Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit PiPr_3

Vor dem Hintergrund der Reaktion von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit PiPr_3 erschien es interessant, den Bis(acetato)-Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (17) mit PiPr_3 umzusetzen. Da der Acetatoligand im Vergleich zu dessen Trifluorderivat ein deutlich besserer Chelatligand ist, könnte dieser einen ähnlich entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf ausüben wie der acac-Ligand bei der Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit PiPr_3 (Schema 2-1) und damit möglicherweise den Zugang zu einem Phosphan-verbrückten Komplex eröffnen.

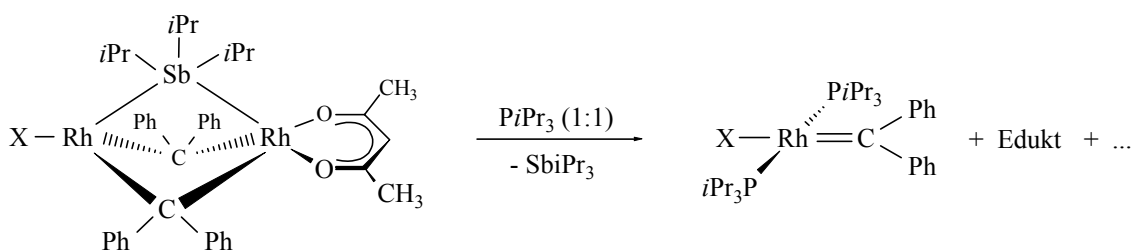
Versetzt man demzufolge eine Lösung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (17) in Benzol mit einem Moläquivalent PiPr_3 , so ist nach 15 h NMR-spektroskopisch eine geringfügige Umsetzung festzustellen. Es zeigt sich jedoch, daß dabei ein einkerniger Komplex entsteht, der nicht näher identifiziert werden kann. Beim Erhitzen der Lösung auf 50°C findet eine schnellere Reaktion statt, wobei nach 5 h neben dem nicht umgesetzten Eduktkomplex und PiPr_3 ein komplexes Produktgemisch vorliegt.

Die beschriebene Umsetzung verläuft somit analog zur Reaktion der entsprechenden Bis(trifluoracetato)-Verbindung mit $PiPr_3$.^[14a] Bemerkenswert ist aber die stark herabgesetzte Reaktionsgeschwindigkeit.

2.1.2 Umsetzung von $[Rh_2(\kappa^2\text{-acac})X(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ ($X = Cl, \kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3$) mit $PiPr_3$

Bisher wurden ausschließlich die symmetrischen Komplexe $[Rh_2X_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ ($X = \kappa^2\text{-acac}, Cl, \kappa^2\text{-O}_2\text{CCF}_3, \kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3$) mit $PiPr_3$ umgesetzt, wobei nur im Falle von acac als Liganden die zentrale Moleküleinheit $\{Rh(\mu\text{-CPh}_2)_2Rh\}$ erhalten bleibt. In diesem Zusammenhang sollte auch die Reaktivität der unsymmetrischen Komplexe $[Rh_2(\kappa^2\text{-acac})X(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ [$X = Cl$ (**7**), $\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3$ (**14**)] gegenüber $PiPr_3$ untersucht werden. Es war dabei nicht auszuschließen, daß diese eine neuartige Reaktivität zeigen würden. Da die Verbindung $[Rh_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**15**) nicht analysenrein erhalten werden konnte, wurde diese nicht weiter umgesetzt.

Rührt man eine Lösung von $[Rh_2(\kappa^2\text{-acac})Cl(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**7**) in Benzol bei Raumtemperatur mit einem Moläquivalent $PiPr_3$, so ist binnen einer Stunde NMR-spektroskopisch neben nicht umgesetztem Edukt und freiem Phosphan eine weitere Verbindung nachweisbar. Wie ein Vergleich der spektroskopischen Daten belegt, handelt es sich dabei um den quadratisch-planaren Carbenkomplex $trans\text{-}[RhCl(=CPh_2)(PiPr_3)_2]$ ^[13,17] (Gleichung 2-1).



Gleichung 2-1: Reaktion von $[Rh_2(\kappa^2\text{-acac})X(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ [$X = Cl$ (**7**), $\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3$ (**14**)] mit $PiPr_3$

Der Komplex $[Rh_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**14**) zeigt ein analoges Reaktionsverhalten gegenüber $PiPr_3$. Neben dem Edukt liegt ein komplexes Produktgemisch vor, dessen Hauptkomponente der literaturbekannte Komplex $trans\text{-}[Rh(\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(=CPh_2)(PiPr_3)_2]$ ^[14a,18] ist.

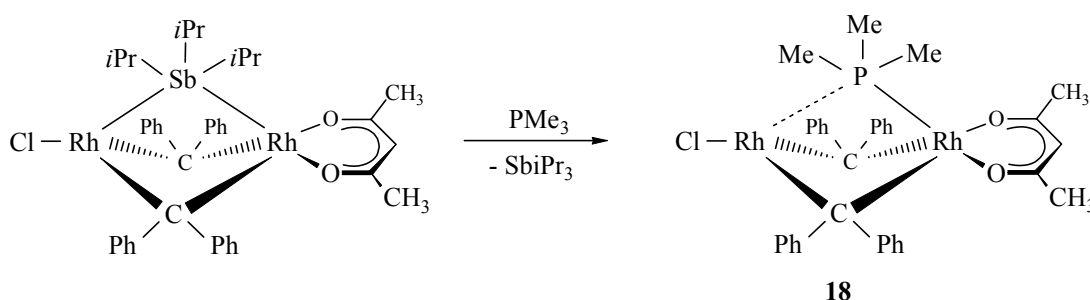
Erstaunlich ist die in beiden Fällen geringe Reaktionsgeschwindigkeit. Selbst nach 24 Stunden ist weniger als 50% des Phosphans umgesetzt. Die Verbindungen $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-Sb}i\text{Pr}_3)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \kappa^2\text{-O}_2\text{CCF}_3$) reagieren mit $\text{P}i\text{Pr}_3$ dagegen innerhalb von Minuten ($\text{X} = \text{Cl}$)^[13a] bzw. innerhalb von zwei Stunden ($\text{X} = \kappa^2\text{-O}_2\text{CCF}_3$)^[14a] vollständig.

2.1.3 Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-Sb}i\text{Pr}_3)]$ mit PMe_3

Wie schon erwähnt, könnte der Grund dafür, daß es bei den Reaktionen von $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-Sb}i\text{Pr}_3)]$ mit $\text{P}i\text{Pr}_3$ stets zur Spaltung des Zweikernkomplexes kommt, sein, daß die primär entstehende Phosphan-verbrückte Verbindung $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-P}i\text{Pr}_3)]$ schneller mit weiterem Phosphan reagiert als sie gebildet wird. Es schien daher sinnvoll, ein im Vergleich zu $\text{P}i\text{Pr}_3$ weniger selektiv reagierendes, also reaktiveres Phosphan wie z. B. PMe_3 einzusetzen. Möglicherweise verläuft der erste Reaktionsschritt, die Substitution des Stibanliganden, mit PMe_3 wesentlich schneller als mit $\text{P}i\text{Pr}_3$ und kann in bezug auf die Geschwindigkeit mit dem letztendlich zur Spaltung führenden Zweitangriff von Phosphan konkurrieren. Als Ausgangsmaterial für die geplante Umsetzung wurde der Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-Sb}i\text{Pr}_3)]$ ausgewählt. Wie die Reaktion mit $\text{P}i\text{Pr}_3$ gezeigt hat, ist er kinetisch wesentlich stabiler als die entsprechende Dichloro-Verbindung. Dies könnte aber auch ein Indiz dafür sein, daß der Brückenligand L ($\text{L} = \text{Sb}i\text{Pr}_3$ oder PMe_3) hier stärker gebunden ist.

Setzt man eine Lösung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-Sb}i\text{Pr}_3)]$ (7) in Pentan/Diethylether (2:1) mit einer äquimolaren Menge PMe_3 um, so findet ein Farbumschlag von Braunrot nach Dunkelrot statt, gefolgt von einer allmählichen Aufhellung der Reaktionslösung bei gleichzeitiger Bildung eines rotbraunen Feststoffs. Der erhaltene Feststoff ist unlöslich in Pentan, mäßig löslich in Diethylether, Aceton und Benzol und gut löslich in Dichlormethan. Er besitzt einen hohen thermischen Zersetzungspunkt von 204°C , der noch über dem von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-Sb}i\text{Pr}_3)]$ (144°C)^[14] liegt. Außerdem deuten die elementaranalytischen Daten darauf hin, daß es sich um eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\text{PMe}_3)]$ (18) handelt. Einen ersten, aber entscheidenden Hinweis auf die Struktur des Komplexes liefert das ^{31}P -NMR-Spektrum. Es zeigt nur ein Signal bei -36.4 ppm, das durch zwei ^{103}Rh - ^{31}P -Kopplungen zu einem Dublett von Dubletts aufspaltet. Dieses Aufspaltungsmuster lässt darauf schließen, daß das Zweikerngerüst erhalten geblieben ist. Bemerkenswert aber sind die Werte der

Kopplungskonstanten. Sie betragen 147.1 und 81.4 Hz und unterscheiden sich weit weniger voneinander als die der bisher untersuchten zweikernigen Rhodiumkomplexe mit einem Phosphanliganden, wie z. B. $[(iPr_3P)Rh(\mu-CPh_2)_2Rh(\kappa^2-acac)_2]$ [$^1J(RhP) = 257.7$, $^2J(Rh'P) = 5.9$ Hz].^[14] Dies bedeutet, daß der Trimethylphosphanligand nicht terminal wie im eben erwähnten $PiPr_3$ -Komplex, sondern wahrscheinlich verbrückend, wenn auch nicht symmetrisch, an die beiden Rhodiumatome gebunden ist, und daher die entstandene Verbindung die in Gleichung 2-2 skizzierte Struktur besitzt.



Gleichung 2-2

Auch die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bestätigen den Strukturvorschlag für **18**. Die Signale für die Protonen und Kohlenstoffkerne des Molekülgrundgerüsts $\{ClRh(\mu-CPh_2)Rh(\kappa^2-acac)\}$ sind den entsprechenden Resonanzen der Ausgangsverbindung^[14] in bezug auf die chemische Verschiebung und Multiplizität sehr ähnlich. Das Signal der Carbenkohlenstoffatome und eines der beiden Signale der *ipso*-C-Atome von CPh_2 weisen allerdings zusätzlich eine P-C-Kopplung auf. Die Methylprotonen und -kohlenstoffatome des Phosphanliganden erzeugen jeweils ein Dublett bei $\delta_H = 0.88$ bzw. $\delta_C = 22.4$ [$J(PH) = 10.6$, $J(PC) = 40.7$ Hz].

2.1.4 Kristallstrukturanalyse von $[Rh_2(\kappa^2-acac)Cl(\mu-CPh_2)_2(\mu-PMe_3)]$

Um Klarheit über die tatsächliche Bindungssituation des Phosphanliganden zu erhalten, wurde $[Rh_2(\kappa^2-acac)Cl(\mu-CPh_2)_2(\mu-PMe_3)]$ (**18**) von C. D. Brandt kristallstrukturanalytisch untersucht. Geeignete Einkristalle bilden sich beim Abkühlen einer gesättigten Lösung in Aceton auf 5°C.

Das Ergebnis der Strukturuntersuchung ist in Abbildung 2-1 dargestellt. Ausgewählte Daten sind in den Tabellen 2-1 und 2-2 zusammengefaßt. Der Komplex **18** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $Z = 8$. Die Elementarzelle weist folgende Parameter auf: $a = 33.925(7)$, $b = 10.279(2)$, $c = 18.109(4)$ Å, $\beta = 98.15(3)^\circ$, $V = 6251(2)$ Å³, $d_{ber.} = 1.591$ g cm⁻³.

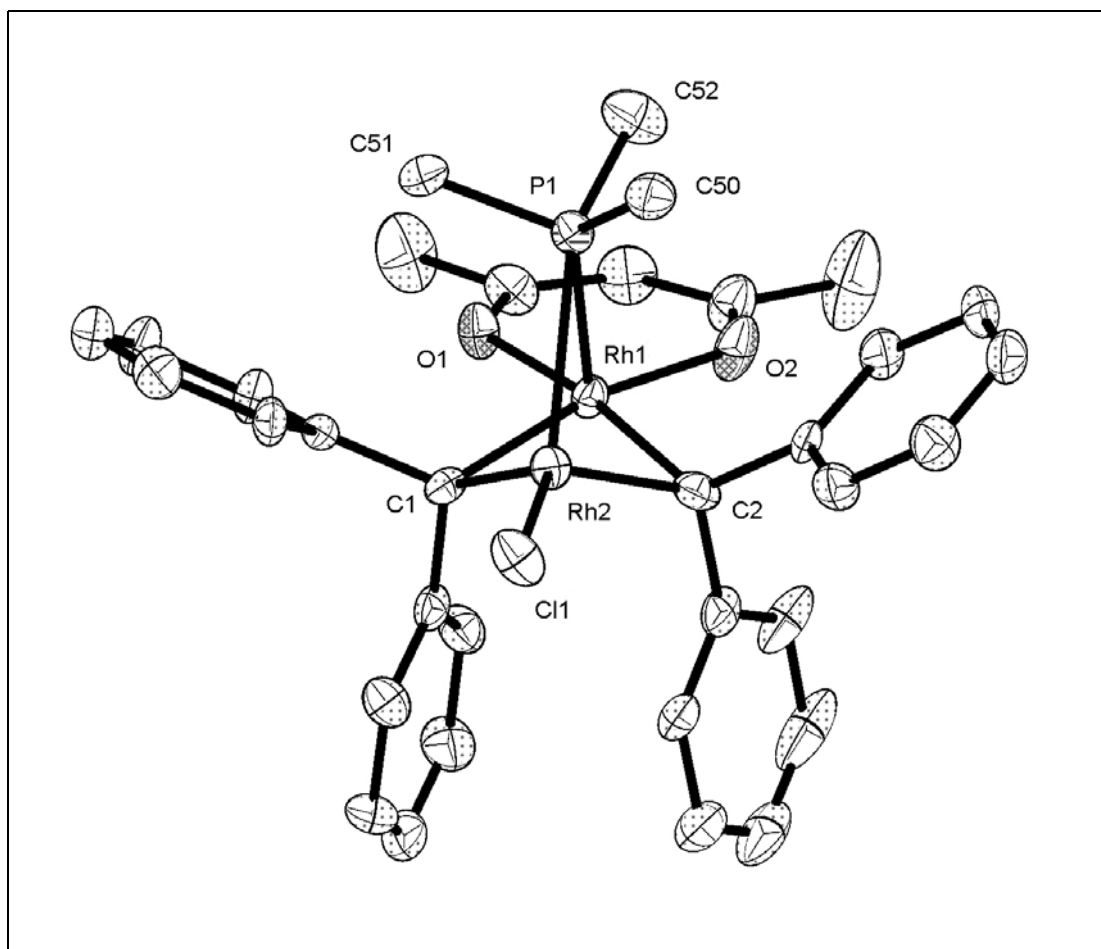


Abbildung 2-1 Molekülstruktur von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**18**) im Kristall

Tabelle 2-1: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) der Verbindung **18**:

Rh1-Rh2	2.5318(8)	Rh1-O1	2.115(3)
Rh1-P1	2.2406(15)	Rh1-O2	2.116(4)
Rh2-P1	2.8410(14)	Rh2-Cl1	2.3072(15)
Rh1-C1	2.060(5)	P1-C50	1.796(5)
Rh1-C2	2.057(5)	P1-C51	1.793(5)
Rh2-C1	1.939(5)	P1-C52	1.823(6)
Rh2-C2	1.949(5)		

Die Zahlen in Klammern stellen jeweils die abgeschätzte Standardabweichung der letzten signifikanten Ziffern dar.

Tabelle 2-2: Ausgewählte Bindungswinkel (Grad) der Verbindung **18**:

Rh1-P1-Rh2	58.34(4)	Rh1-C1-Rh2	78.49(16)
P1-Rh1-Rh2	72.78(4)	Rh1-C2-Rh2	78.36(18)
P1-Rh2-Rh1	48.88(4)	C1-Rh1-C2	86.77(19)
Rh1-Rh2-C1	172.30(4)	C1-Rh2-C2	93.3(2)
O1-Rh1-O2	85.42(13)		

Die Zahlen in Klammern stellen jeweils die abgeschätzte Standardabweichung der letzten signifikanten Ziffern dar.

Die Kristallstrukturanalyse von **18** bestätigt, daß der Phosphanligand nicht terminal gebunden ist, sondern eine semiverbrückende^[19] Position einnimmt. Die Rh-P-Abstände unterscheiden sich um 0.60 Å, wobei sich analog zum Stibanliganden im bereits kristallstrukturanalytisch untersuchten Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ ^[14] $\{\Delta(\text{Rh-Sb}) = 0.35 \text{ Å}\}$ der PMe_3 -Ligand näher am höher koordinierten Rhodiumzentrum befindet. Der Abstand Rh2-P ist mit 2.8410(14) Å stark elongiert. Er ist deutlich größer als alle bisher gefundenen Rh- $\text{P}_{\text{Phosphan}}$ -Bindungsabstände. Es gibt nur wenige Beispiele für Komplexe mit Rh- $\text{P}_{\text{Phosphan}}$ -Abständen über 2.5 Å (2.50 Å^[20], 2.56 Å^[21]).

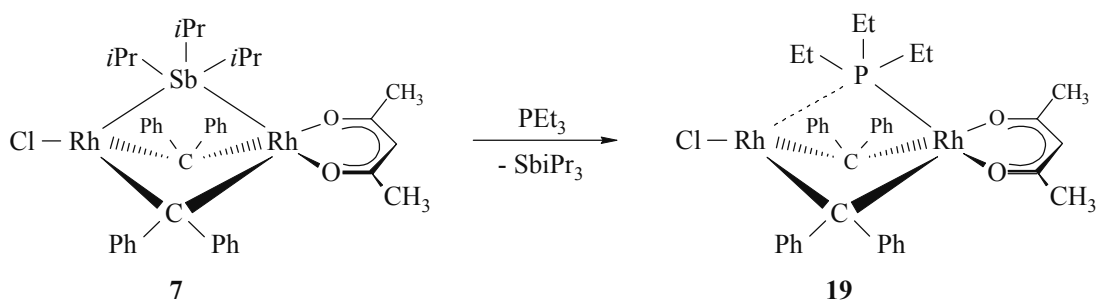
Das Grundgerüst $\{\text{ClRh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})\}$ von **18** ist symmetrischer aufgebaut als dasjenige von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$. So kann man in erster Näherung eine Spiegelebene durch die Längsachse des Moleküls legen. Dies drückt sich z. B. darin aus, daß im Gegensatz zur SbiPr_3 -Verbindung der Acetylacetonatoligand in **18** symmetrisch koordiniert ist und auch die Rh-C-Abstände paarweise gleich sind.

Erwähnenswert ist ferner die Anordnung der Methylgruppen des Phosphanliganden. Diese orientieren sich in einer gestaffelten Konformation bezüglich C11 und den Sauerstoffatomen O1 und O2 des Acetylacetonatoliganden. Die drei P-C-Bindungsabstände im Phosphanliganden sind annähernd gleich groß und deren Werte liegen in einem Bereich, der auch für Komplexe mit terminal koordiniertem PMe_3 -Liganden typisch ist.^[22] Der Rh-Rh-Abstand in **18** ist ca. 0.15 Å kürzer als im entsprechenden Triisopropylstiban-Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ ^[14] und damit exakt so groß wie in $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ [2.5349(5) Å].^[13]

2.1.5 Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PEt}_3)]$

Die Reaktion von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**7**) mit PMe_3 erfolgt unter Erhalt der Zweikernstruktur. Die analoge Umsetzung mit dem sterisch anspruchsvollen $\text{P}i\text{Pr}_3$ verläuft dagegen in der Art, daß die Carbenbrücken gebrochen werden und der einkernige Komplex *trans*- $[\text{RhCl}(\text{=CPh}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ entsteht.^[13,17] Es schien nun interessant zu untersuchen, wie sich das Triethylphosphan verhält, das im Hinblick auf den sterischen Anspruch zwischen PMe_3 und $\text{P}i\text{Pr}_3$ liegt.^[4e]

Analog zu $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**18**) kann $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PEt}_3)]$ (**19**) ausgehend von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**7**) und PEt_3 dargestellt werden (Gleichung 2-3). Der schwarzbraune Feststoff, der einen Zersetzungspunkt von 146°C besitzt, ist ebenso wie die PMe_3 -Verbindung kaum löslich in Pentan und Diethylether. In Aceton und Benzol löst sie sich mäßig und in Dichlormethan sehr gut. Die Zusammensetzung der Verbindung ist durch elementaranalytische und spektroskopische Daten abgesichert. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt bei -2.7 ppm ein Signal, welches zu einem Dublett von Dubletts aufgespalten ist. Die ^{103}Rh - ^{31}P -Kopplungskonstanten betragen 144.9 und 68.7 Hz und sind damit etwas unterschiedlicher als in **18**. Alle übrigen spektroskopischen Daten entsprechen den Erwartungen und können dem Experimenterteil entnommen werden.



Gleichung 2-3

2.1.6 Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit $\text{P}n\text{Bu}_3$

Um sich bezüglich der Sperrigkeit des Phosphanliganden noch näher an $\text{P}i\text{Pr}_3$ heranzutasten, wurde der Stibankomplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**7**) auch mit $\text{P}n\text{Bu}_3$ umgesetzt. Die NMR-Spektren des Rohprodukts zeigen, daß noch Ausgangsverbindung

vorliegt und ein Produktgemisch entstanden ist, das den Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-P}n\text{Bu}_3)]$ (**20**) als Hauptprodukt enthält. Der Versuch, **20** von den anderen Verbindungen durch Kristallisation zu trennen, schlug fehl. Ebenso ist es nicht möglich, durch weitere Zugabe von $\text{P}n\text{Bu}_3$ den Anteil an **20** zu erhöhen, da dies verstärkt zur Bildung von weiteren Nebenprodukten führt. Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit bei tiefer Temperatur führt zu keiner nennenswerten Verbesserung der Selektivität.

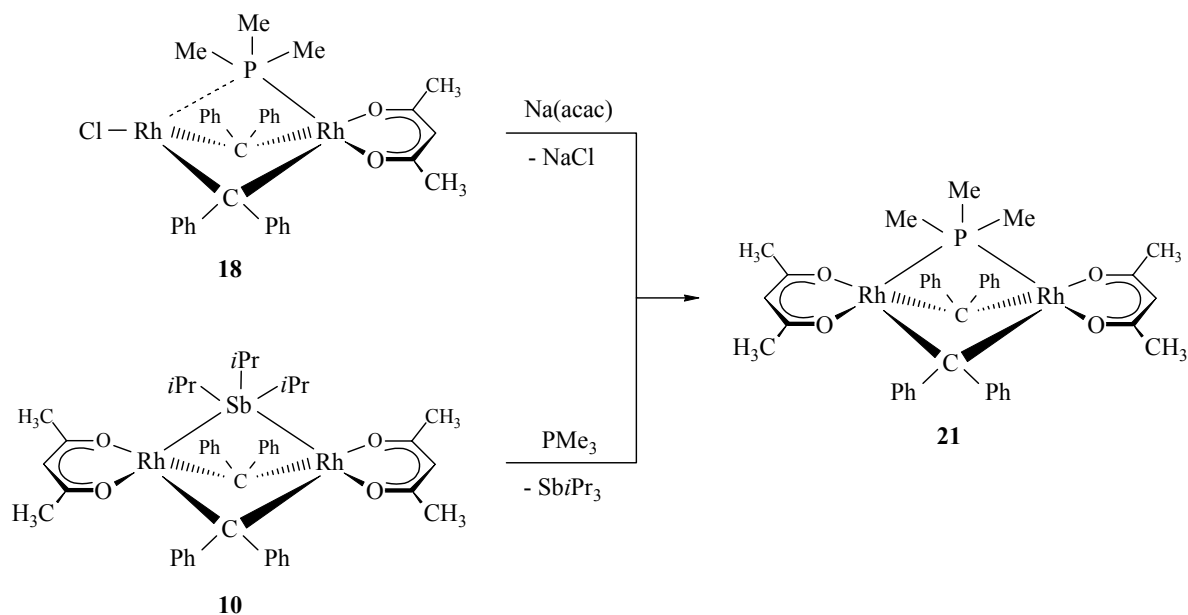
Aufgrund der Bildung eines Produktgemischs ist die Zuordnung der Signale in den ^1H -NMR-Spektren nicht eindeutig. Deshalb kann die Verbindung **20** nur durch das ^{31}P -NMR-Spektrum charakterisiert werden. Das typische Aufspaltungsmuster des Signals bei -9.9 ppm [dd, $J(\text{RhP}) = 139.8$, $J(\text{Rh}'\text{P}) = 73.7$ Hz] belegt jedoch eindeutig das Vorliegen eines unsymmetrischen Zweikernkomplexes mit einem semiverbrückenden Phosphanliganden.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß die Isolierung von Phosphan-verbrückten Komplexen des Typs $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)]$ für $\text{R} = \text{Me}$, Et gelingt. Bei Verwendung des nur etwas sperrigeren $\text{P}n\text{Bu}_3$ kann der Zweikernkomplex nur in der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Mit dem sterisch recht anspruchsvollen $\text{P}i\text{Pr}_3$ schließlich ist selbst bei tiefen Temperaturen eine solche Spezies nicht zu beobachten.

2.1.7 Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$

Der Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**7**) kann durch Umsetzung mit einem Überschuß $\text{Na}(\text{acac})$ in sehr guter Ausbeute in die Bis(acac)-Verbindung $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**10**) überführt werden. Mit dem Ziel einen symmetrischen Phosphan-verbrückten Komplex zu synthetisieren, sollte nun untersucht werden, ob ein derartiger Anionenaustausch auch am Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**18**) möglich ist.

Wird eine Lösung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**18**) in Aceton mit 10 Äquivalenten $\text{Na}(\text{acac})$ versetzt und 4 h gerührt, so erhält man nach geeigneter Aufarbeitung die Verbindung $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**21**) in fast quantitativer Ausbeute (Gleichung 2-4). Auch die direkte Einführung von Trimethylphosphan in das bereits symmetrische Grundgerüst eines Bis(acac)-Komplexes gelingt, wie die Reaktion von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**10**) mit PMe_3 zeigt. Man erhält hierbei den Komplex **21** nach geeigneter Aufarbeitung in einer Ausbeute von 82%.



Gleichung 2-4

Die analysenreine Verbindung **21** ist mit einem Zersetzungspunkt von 62°C thermisch deutlich weniger stabil als der unsymmetrische Komplex **18**. Trotz der beiden Acetylacetonatoliganden ist **21** nur wenig löslich in Pentan, etwas besser in Diethylether, gut dagegen in Aceton und Benzol und sehr gut in Dichlormethan.

Für die Charakterisierung ist das ^{31}P -NMR-Spektrum von entscheidender Bedeutung. Man findet ein Signal bei -30.4 ppm, welches im Vergleich zu dem von **18** leicht tieffeldverschoben ist. Es erscheint als Triplett durch Kopplung mit den beiden Rhodiumkernen. Dies lässt den Schluß zu, daß es sich bei dem Komplex, wie der Strukturvorschlag in Gleichung 2-4 zeigt, um eine zweikernige Rhodiumverbindung mit einem symmetrisch verbrückenden Phosphanliganden handelt. Diese Annahme wird auch von der Tatsache gestützt, daß sich das Triplettssignal selbst bei einer Abkühlung der Probe auf -80°C nicht verändert. Die ^{103}Rh - ^{31}P -Kopplungskonstante beträgt 110.6 Hz. Dies ist fast exakt der Mittelwert der beiden ^{103}Rh - ^{31}P -Kopplungskonstanten der unsymmetrischen Verbindung **18** [$J(\text{RhP}) = 147.5$, $J(\text{Rh}'\text{P}) = 81.4$ Hz].

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren stehen im Einklang mit den ^{31}P -NMR-Daten. Im ^1H -NMR-Spektrum ist die zum Dublett aufgesplante Resonanz der PMe_3 -Wasserstoffkerne [$J(\text{PH}) = 10.6$ Hz] im Vergleich zum Edukt um 0.3 ppm zu tieferem Feld verschoben. Das entsprechende Signal der Kohlenstoffatome des PMe_3 -Liganden erscheint im gleichen Bereich wie das des Eduktkomplexes $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**18**) mit fast identischer ^{103}Rh - ^{13}C -Kopplungskonstante. Die ^1H und ^{13}C -Daten von **21** unterscheiden sich

in bezug auf die chemischen Verschiebungen der Signale für das Grundgerüst $\{(\kappa^2\text{-acac})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})\}$ kaum von denen des entsprechenden SbIPr_3 -verbrückten Komplexes **10**. Komplex **21** fügt sich somit nahtlos in die Reihe der bekannten verbrückten Verbindungen ein.

2.1.8 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$

Die auf der Grundlage der spektroskopischen Daten abgeleitete Struktur der Verbindung **21** sollte zusätzlich kristallographisch abgesichert werden. Um insbesondere die Position des Phosphanliganden genau zu bestimmen, führte C. D. Brandt von Komplex **21** eine Röntgenstrukturanalyse durch. Geeignete Einkristalle bilden sich beim langsamen Abkühlen einer heißgesättigten Lösung von **21** in Aceton auf Raumtemperatur.

Das Ergebnis der Strukturuntersuchung ist in Abbildung 2-2 dargestellt. Ausgewählte Daten sind in den Tabellen 2-3 und 2-4 zusammengefaßt. Die Verbindung **21** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$. Die Elementarzelle weist folgende Parameter auf: $a = 10.436(2)$, $b = 21.5125(10)$, $c = 16.678(4)$ Å, $\beta = 107.843(10)^\circ$, $V = 3564.2(11)$ Å³, $d_{\text{ber.}} = 1.514$ g cm⁻³.

Tabelle 2-3: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) der Verbindung **21**:

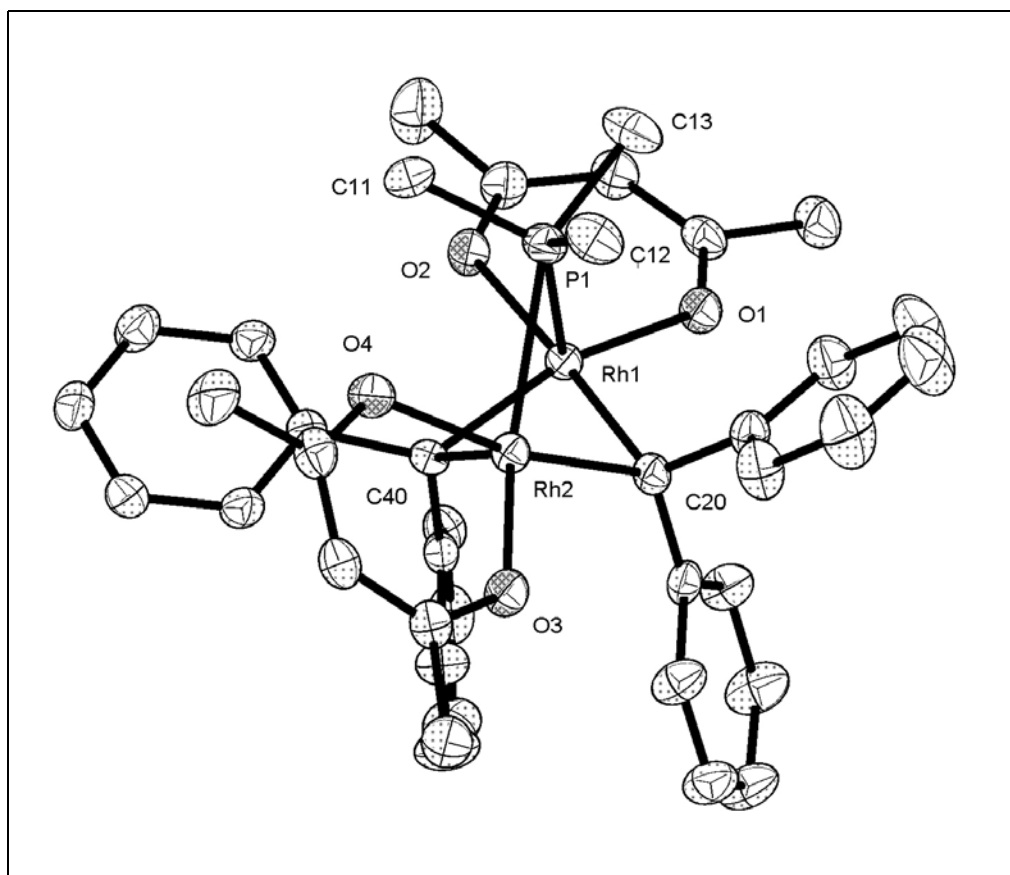
Rh1-Rh2	2.5281(5)	Rh1-O1	2.1138(18)
Rh1-P1	2.2707(7)	Rh1-O2	2.1596(19)
Rh2-P1	2.5700(8)	Rh2-O3	2.0760(19)
Rh1-C20	2.069(3)	Rh2-O4	2.2097(19)
Rh1-C40	2.038(2)	P1-C11	1.808(3)
Rh2-C20	1.995(2)	P1-C12	1.832(3)
Rh2-C40	1.974(3)	P1-C13	1.840(3)

Die Zahlen in Klammern stellen jeweils die abgeschätzte Standardabweichung der letzten signifikanten Ziffern dar.

Tabelle 2-4: Ausgewählte Bindungswinkel (Grad) der Verbindung **21**:

Rh1-P1-Rh2	62.61(2)	C20-Rh1-C40	84.55(10)
P1-Rh1-Rh2	64.50(2)	C20-Rh2-C40	88.23(10)
P1-Rh2-Rh1	52.890(19)	O1-Rh1-O2	84.11(7)
Rh1-C20-Rh2	76.90(9)	O3-Rh2-O4	83.67(7)
Rh1-C40-Rh2	78.09(9)		

Die Zahlen in Klammern stellen jeweils die abgeschätzte Standardabweichung der letzten signifikanten Ziffern dar.

**Abbildung 2-2:** Molekülstruktur von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**21**) im Kristall

Das Rhodiumzentrum Rh1 ist verzerrt quadratisch pyramidal koordiniert mit P1 in der apicalen und C20, C40, O1 und O2 in den basalen Positionen. Die Geometrie ähnelt damit stark derjenigen am entsprechenden acac-substituierten Zentrum in $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**18**). Das zweite Rhodiumatom Rh2 ist ebenfalls verzerrt quadratisch pyramidal koordiniert, wobei jedoch das Carbenkohlenstoffatom C40 und nicht das Phosphoratom die apicale Position einnimmt. Der acac-Ligand an Rh2 ist mit einer Differenz der Rh-O-Bindungslängen von 0.13Å unsymmetrisch gebunden. Darüber hinaus ist die

Ebene, die durch den an Rh2 koordinierten acac-Liganden aufgespannt wird, mit einem Diederwinkel von 30.2° gegenüber der Ebene verdreht, die durch den acac-Liganden an Rh1 gebildet wird.

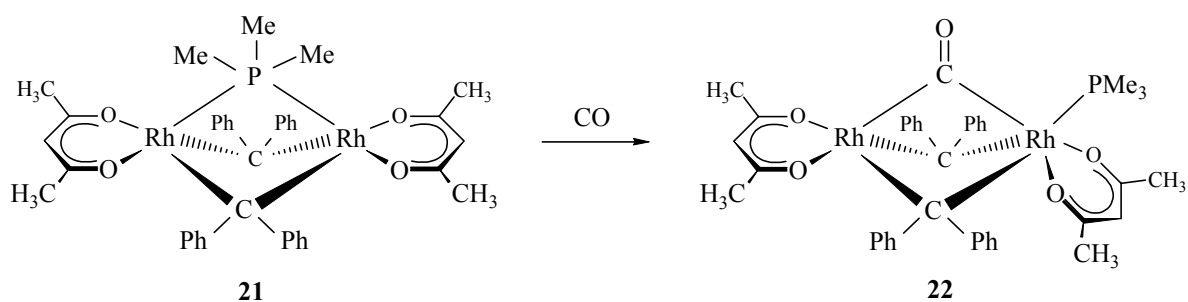
Im Gegensatz zur erheblichen Asymmetrie im Molekülgrundgerüst $\{(\kappa^2\text{-acac})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})\}$ ist der Phosphanligand mit den Abständen Rh1-P1 [2.2707(7) Å] und Rh2-P1 [2.5700(8) Å] deutlich symmetrischer an beide Metallzentren koordiniert als in **18**. Die drei Bindungswinkel Rh1-Rh2-P1, Rh2-Rh1-P1 und Rh1-P1-Rh2 weichen nur um maximal 7.1° vom 60° -Wert eines gleichschenkligen Dreiecks ab.

Ein möglicher Grund für die Abweichung von der Idealsymmetrie könnten Packungseffekte im Kristall sein. Denkbar wäre auch, daß das sterisch recht überfrachtete Molekülzentrum eine symmetrische Koordination des zweiten acac-Liganden nicht erlaubt.

2.1.9 Reaktivität von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ gegenüber CO und PMe_3 – Darstellung von $[(\kappa^2\text{-acac})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})(\text{PMe}_3)]$

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, reagiert der Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit CO unter Substitution des verbrückenden Stibanliganden.^[14] Es stellte sich nun die Frage, ob der verbrückende PMe_3 -Ligand in **21** ebenfalls durch CO ersetzt werden kann. In diesem Zusammenhang war es auch von Interesse zu untersuchen, ob die zweikernige Struktur des Komplexes erhalten bleibt, wenn **21** mit einem Moläquivalent PMe_3 umgesetzt wird.

Wird in eine Lösung von **21** ein CO-Strom eingeleitet, so zeigt ein augenblicklicher Farbumschlag von Rotbraun nach Blutrot eine Reaktion an. Ein sofort aufgenommenes ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung weist kein Signal für freigewordenes Phosphan auf. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man $[(\kappa^2\text{-acac})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})(\text{PMe}_3)]$ (**22**) in sehr guter Ausbeute (Gleichung 2-5).



Gleichung 2-5

Der Komplex **22** ähnelt stark dem bereits kristallstrukturanalytisch untersuchten Komplex $[(\kappa^2\text{-acac})\text{Rh}\{\mu\text{-C}(p\text{-Tol})_2\}_2(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})(\text{PMe}_3)]$. Letzterer wurde durch Umsetzung einer Verbindung der Zusammensetzung $[(\kappa^2\text{-acac})\text{Rh}\{\mu\text{-C}(p\text{-Tol})_2\}_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})(\text{PMe}_3)]$ mit einer gesättigten Lösung von CO in Aceton dargestellt.^[14a]

Die IR-, ¹H-, ³¹P-NMR-Spektren von **22** sind vergleichbar zu denen der Verbindung $[(\kappa^2\text{-acac})\text{Rh}\{\mu\text{-C}(p\text{-Tol})_2\}_2(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})(\text{PMe}_3)]$. Das ¹³C-NMR-Spektrum, das von letzterem nicht vorliegt, zeigt im Einklang mit der unsymmetrischen Struktur zwei Signale für die Carbenkohlenstoffatome bei 203.8 und 159.8 ppm. Das bei tieferem Feld erscheinende Signal ist dem *trans* zum PMe₃-Liganden angeordneten Kohlenstoffatom zuzuordnen, da es im Gegensatz zum Signal bei 159.8 ppm neben zwei Rh-C-Kopplungen eine P-C-Kopplung aufweist [$J(\text{PC}) = 77.3$ Hz].

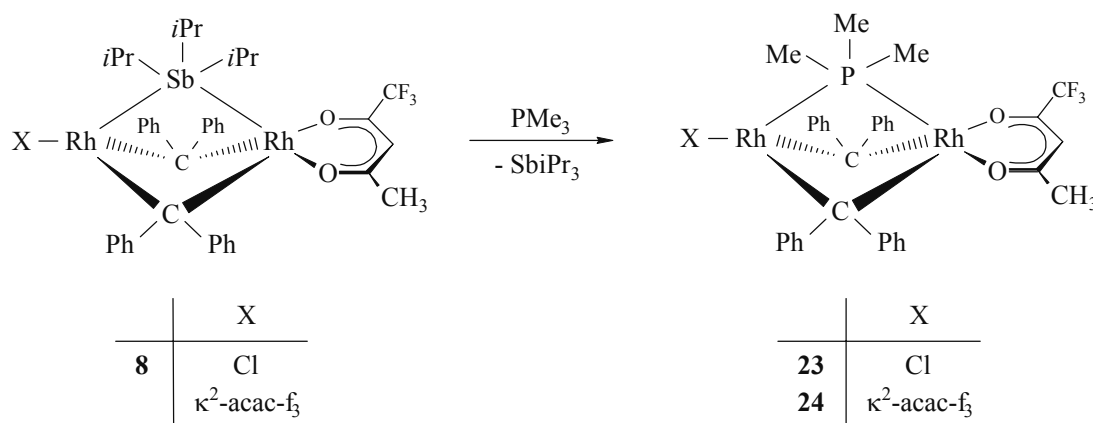
Im Unterschied zur Umsetzung von **21** mit CO erhält man bei derjenigen von **21** mit einem Äquivalent PMe₃ ein komplexes Produktgemisch. Dieses lässt sich weder durch fraktionierende Kristallisation noch durch chromatographische Methoden auftrennen.

2.1.10 Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac-f}_3)\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ und $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac-f}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$

Wie die bisherigen Untersuchungen an Komplexen des Typs $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ gezeigt haben, ist es nur möglich, den Stiban- durch einen Phosphanliganden ohne Spaltung der Zweikernstruktur zu substituieren, wenn der Komplex mindestens eine Acetylacetonateinheit trägt. Um Informationen darüber zu erhalten, welchen elektronischen Einfluß das Acetylacetonat auf die Substitutionsreaktion und auf die Stabilität der PMe₃-Brücke ausübt, schien es sinnvoll auch die Komplexe $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac-f}_3)\text{X}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**8**), $\kappa^2\text{-acac-f}_3$ ^[14]], die den im Vergleich zu acac wesentlich schwächeren Donorliganden Trifluoracetylacetonat enthalten, mit Trimethylphosphan umzusetzen.

In der Tat reagieren auch die Verbindungen $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac-f}_3)\text{X}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**8**), $\kappa^2\text{-acac-f}_3$] mit PMe₃ zu den Phosphan-verbrückten Zweikernkomplexen $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac-f}_3)\text{X}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**23**), $\kappa^2\text{-acac-f}_3$ (**24**)] (Gleichung 2-6). Diese sind in ähnlich guter Ausbeute erhältlich wie die acac-Komplexe **18** und **21**. Die thermische Belastbarkeit von **23** (150°C) bzw. **24** (46°C) ist im Vergleich zu der von **18** (204°C) bzw. **21** (62°C) etwas geringer. Im ³¹P-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂) von Verbindung **23** findet man für die ¹⁰³Rh-³¹P-

Kopplungskonstanten des als Dublett von Dubletts erscheinenden Signals Werte von 149.0 Hz und 77.8 Hz. Diese sind um 5.6 Hz größer bzw. um 7.5 Hz kleiner als diejenigen von **18**. Während die chemische Verschiebung des ^{31}P -NMR-Signals im Chloro(acac)- und im Chloro(acac- f_3)-Komplex einen ähnlich großen Wert aufweist, unterscheiden sich die Werte im Falle der symmetrischen Komplexe deutlich voneinander (**24**: -21.5, **21**: -30.4 ppm). Die ^{103}Rh - ^{31}P -Kopplungskonstanten sind jedoch fast exakt gleich groß für **24** und **21**.



Gleichung 2-6

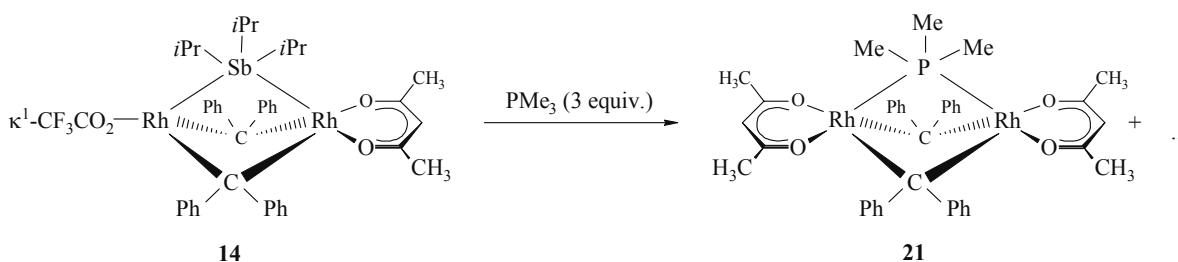
Augenscheinlich hat der Wechsel von acac zu acac- f_3 weder einen starken Einfluss auf den Verlauf der Substitutionsreaktion noch auf die Bindungssituation des PMe_3 -Liganden.

Der Komplex **24** ist alternativ durch Umsetzung von **23** mit einem Überschuss $\text{Na}(\text{acac-}f_3)$ erhältlich. Dies ist bemerkenswert, da der entsprechende SbiPr_3 -verbrückte Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac-}f_3)\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**8**) sich nicht vollständig durch Verwendung von $\text{Na}(\text{acac-}f_3)$ in den symmetrischen Komplex überführen lässt (s. Kap. 1.2.1).

2.1.11 Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit PMe_3

Wie unter 2.1.2 beschrieben, reagieren die Komplexe $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{X}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**7**), $\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3$ (**14**)] mit $\text{P}i\text{Pr}_3$ zu einem komplexen Gemisch von einkernigen Produkten. Im Falle von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**7**) erlaubt der Wechsel von $\text{P}i\text{Pr}_3$ zum reaktiveren PMe_3 die Isolierung des zweikernigen semiverbrückten Phosphankomplexes $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**18**). Um zu klären, ob ein Brückenaustausch auch im Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**14**)

gelingt, wurde eine Lösung von **14** in Toluol bei -78°C mit einem Äquivalent PMe_3 versetzt. Die nach 10 min aufgenommenen ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigen neben den Signalen des Edukts und den Resonanzen von mehreren einkernigen Verbindungen das Vorliegen der Komplexe $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**26**) und $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**21**). Setzt man der Reaktionslösung zwei weitere Äquivalente PMe_3 zu, so entsteht ein komplexes Produktgemisch, dessen Hauptkomponente der Komplex **21** ist (Gleichung 2-7).



Gleichung 2-7

Vergleicht man das Ergebnis des Experiments mit dem der Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**7**) mit CO bzw. $\text{CN}t\text{Bu}$ (s. Kap. 1.1), so fällt eine Gemeinsamkeit auf: in allen drei Fällen entsteht aus einem unsymmetrischen Vorläufer ein symmetrischer Komplex.

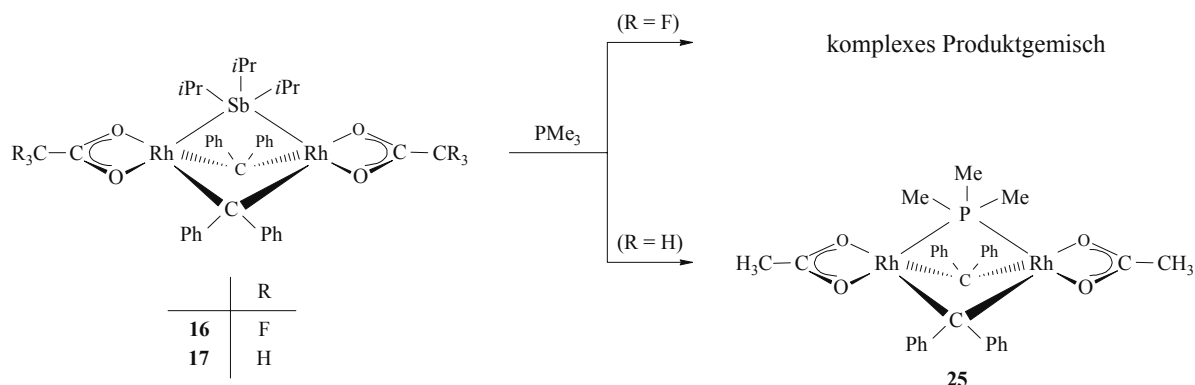
Es ist darauf hinzuweisen, daß der Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**26**) auf einem alternativen Weg in reiner Form dargestellt werden kann (s. Kap. 2.2.1).

2.1.12 Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCR}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ ($\text{R} = \text{F}, \text{H}$) mit PMe_3 - Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$

Vor dem Hintergrund der im letzten Kapitel beschriebenen Reaktion des unsymmetrischen Komplexes $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**14**) mit PMe_3 sollte auch die Reaktivität der symmetrischen Komplexe $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCR}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ [$\text{R} = \text{F}$ (**16**), H (**17**)] gegenüber PMe_3 untersucht werden.

Wie erwartet entsteht bei der Umsetzung von **16** mit einem Äquivalent PMe_3 ein Gemisch von Spaltungsprodukten (Gleichung 2-8). Völlig anders verläuft die Reaktion von **17** mit

PMe_3 (1:1). Hier findet keine Spaltungsreaktion statt, sondern es bildet sich der Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**25**), welcher in guter Ausbeute isoliert werden kann.



Gleichung 2-8

Der Komplex **25**, dessen Zusammensetzung elementaranalytisch gesichert ist, ist mit einem Zersetzungspunkt von 91°C thermisch stärker belastbar als der entsprechende Bis(acac)-Komplex **21**. Die spektroskopischen Daten von **25** werden in Kapitel 2.2.1 diskutiert.

2.1.13 Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ ($\text{X} = \text{Br, I}$) mit PMe_3

Nach der Synthese der Komplexe des Typs $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ ($\text{X} = \text{X}' =$ Chelatligand; $\text{X} =$ Chelatligand, $\text{X}' =$ monodentater Ligand) war es das nächste Ziel, eine PMe_3 -verbrückte Verbindung darzustellen, die wie der Komplex $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ zwei nichtchelatisierende anionische Liganden trägt. Die Struktur einer solchen Verbindung sollte auch im Kristall perfekt symmetrisch sein.

Wie bereits erwähnt, reagiert $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit PMe_3 zu einem komplexen Produktgemisch. Ein Austausch der Chloro- gegen andere monodentate anionische Liganden in $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ sollte nach den bisher gemachten Erfahrungen keine Verbesserung der Selektivität ergeben. Dies wird bestätigt durch die Umsetzungen der Komplexe $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ [$\text{X} = \text{Br}$ (**12**), $\text{X} = \text{I}$ (**13**)] mit PMe_3 , die in beiden Fällen zu einem komplexen Produktgemisch führen. Hinweise dafür, daß auch die Verbindungen $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ gebildet werden, gibt es nicht.

2.2 **Versuche zur Synthese von $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ durch Substitution der anionischen Liganden in $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$**

Die Umsetzungen der Komplexe $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ [$\text{X} = \text{Br}$ (**12**), I (**13**)] mit PMe_3 unterstreichen erneut den entscheidenden Einfluss der chelatisierenden anionischen Liganden auf die Substitutionsreaktion des verbrückenden Stibans durch ein Phosphan. Ohne einen starken Chelatliganden wie acac, acac- f_3 oder Acetat erfolgt die Substitutionsreaktion unter Spaltung des Zweikerngerüsts.

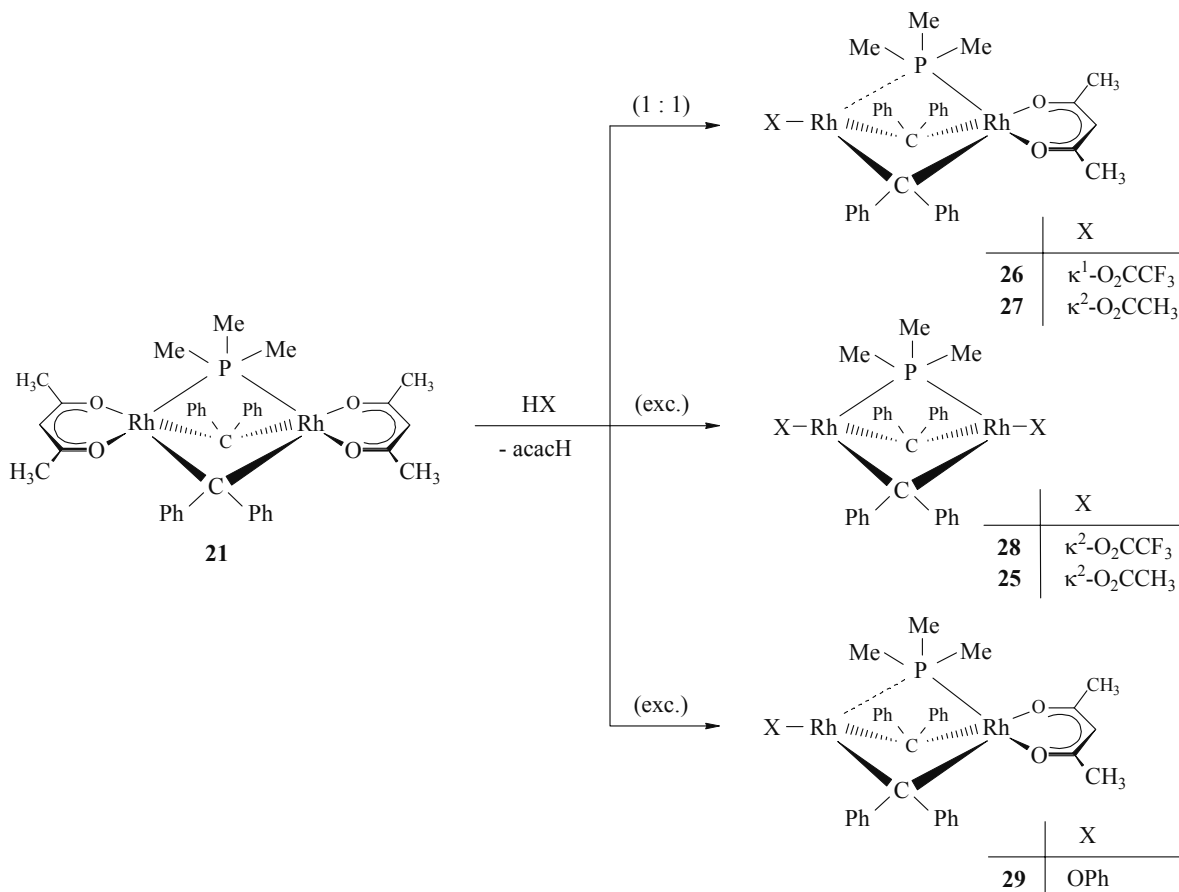
Daher sind Komplexe des Typs $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ ($\text{X}, \text{X}' =$ nicht oder schwach chelatisierender anionischer Ligand) durch Stibansubstitution offensichtlich nicht darstellbar. Es schien aber denkbar, daß sie ausgehend von bereits Phosphan-verbrückten Verbindungen durch Anionenaustausch zugänglich sind. In diesem Zusammenhang erscheint die in Kapitel 1 beschriebene Reaktion von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**10**) mit Trifluoressigsäure interessant, durch die es gelingt, selektiv einen oder beide acac-Liganden durch Trifluoracetat zu ersetzen, ohne daß es zur Spaltung der Carbenbrücken kommt. Aufgrund dieses Ergebnisses sollte nun auch der PMe_3 -Komplex **21** mit protischen Reagenzien umgesetzt werden.

2.2.1 **Darstellung von PMe_3 -verbrückten Komplexen mit Trifluoracetato-, Acetato- und Phenolatoliganden**

Um zu überprüfen, ob die erwähnte Methode der Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**10**) mit Trifluoressigsäure auch auf $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**21**) übertragbar ist, wurde eine Lösung von **21** in Benzol mit einem Äquivalent Trifluoressigsäure versetzt. Wie erhofft kann der Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**26**) in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden (Gleichung 2-9).

Die Umsetzung von **21** mit einem Äquivalent Essigsäure in Toluol bei -78°C führt jedoch, wie schon die in Kapitel 1 beschriebene Reaktion von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**10**) mit Essigsäure, zu einem Gemisch der Bis(acac)-, Bis(acetat)- und Acetat(acac)-Komplexe. Die analysenreine Isolierung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$

(27) durch fraktionierende Kristallisation gelingt nicht und die chromatographische Aufarbeitung führt zur Zersetzung des Komplexes.



Gleichung 2-9

Setzt man **21** mit einem Überschuss an den Carbonsäuren $\text{CR}_3\text{CO}_2\text{H}$ ($\text{R} = \text{F}, \text{H}$) um, so werden beide acac-Liganden durch O_2CCR_3 substituiert. Allerdings kann der Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**28**) aufgrund seiner sehr guten Löslichkeit in allen gängigen organischen Solventien und seiner geringen Neigung zur Kristallisation nicht analysenrein erhalten werden. Demgegenüber ist der Bis(acetato)-Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**25**) auf diesem Wege in reiner Form und in sehr guter Ausbeute darstellbar.

Rührt man **21** in Gegenwart eines Überschusses an Phenol (10 Äquivalente), so isoliert man nach einer Reaktionszeit von drei Tagen und nach geeigneter Aufarbeitung die monosubstituierte Verbindung $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\text{OPh})(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**29**) in 96%iger Ausbeute. Die Substitution des verbliebenen acac-Liganden durch Phenolat erreicht man weder durch Zugabe von weiterem Phenol noch durch längere Reaktionszeiten und höhere

Temperaturen. Offensichtlich ist der verbliebene acac-Ligand in **29** deutlich stärker gebunden als die acac-Liganden in **21**. Vermutlich spielt auch die geringe Säurestärke von Phenol eine Rolle, so daß in **21** nur ein acac-Ligand substituiert werden kann.

Die in Gleichung 2-9 skizzierten Strukturvorschläge stehen im Einklang mit den spektroskopischen Daten. Das IR-Spektrum von Komplex **26** zeigt neben den Signalen der CO-Schwingungen des acac-Liganden (1578 und 1518 cm^{-1}) eine breite Bande bei 1654 cm^{-1} , die der asymmetrischen Valenzschwingung des Trifluoracetatoliganden zugeordnet werden kann. Der Wert liegt in einem Bereich, der sowohl für einzähnig als auch für chelatartig koordiniertes Trifluoracetat charakteristisch ist.^[16] Daher ist auf der Grundlage der IR-Daten eine Aussage über den Koordinationsmodus nicht möglich. Das gleiche gilt für Verbindung **27**, in dessen IR-Spektrum die Signale des Carboxylatoliganden von denen des acac-Liganden überdeckt werden. Die IR-Spektren der symmetrischen Komplexe **25** und **28** bestätigen dagegen die Koordination der Carboxylatoliganden über beide Sauerstoffatome^[16] [**25**: $\nu_{\text{sym}}(\text{OCO}) = 1449\text{ cm}^{-1}$; **28**: $\nu_{\text{asym}}(\text{OCO}) = 1657$, $\nu_{\text{sym}}(\text{OCO}) = 1443\text{ cm}^{-1}$ $\{\Delta(\nu) = 214\text{ cm}^{-1}\}$].

Tabelle 2-5: ^{31}P -NMR-Daten (C_6D_6) von **25** - **29**

	X	X'	δ (ppm)	$J(\text{RhP})$ (Hz)	$J(\text{Rh}'\text{P})$ (Hz)
26	κ^2 -acac	κ^1 -O ₂ CCF ₃	-23.9	155.9	69.8
27	κ^2 -acac	κ^2 -O ₂ CCH ₃	-43.6	117.0	106.8
29	κ^2 -acac	OPh	-26.2	162.4	61.0
28	κ^2 -O ₂ CCF ₃	κ^2 -O ₂ CCF ₃	-16.0	110.6	
25	κ^2 -O ₂ CCH ₃	κ^2 -O ₂ CCH ₃	-45.9	115.0	

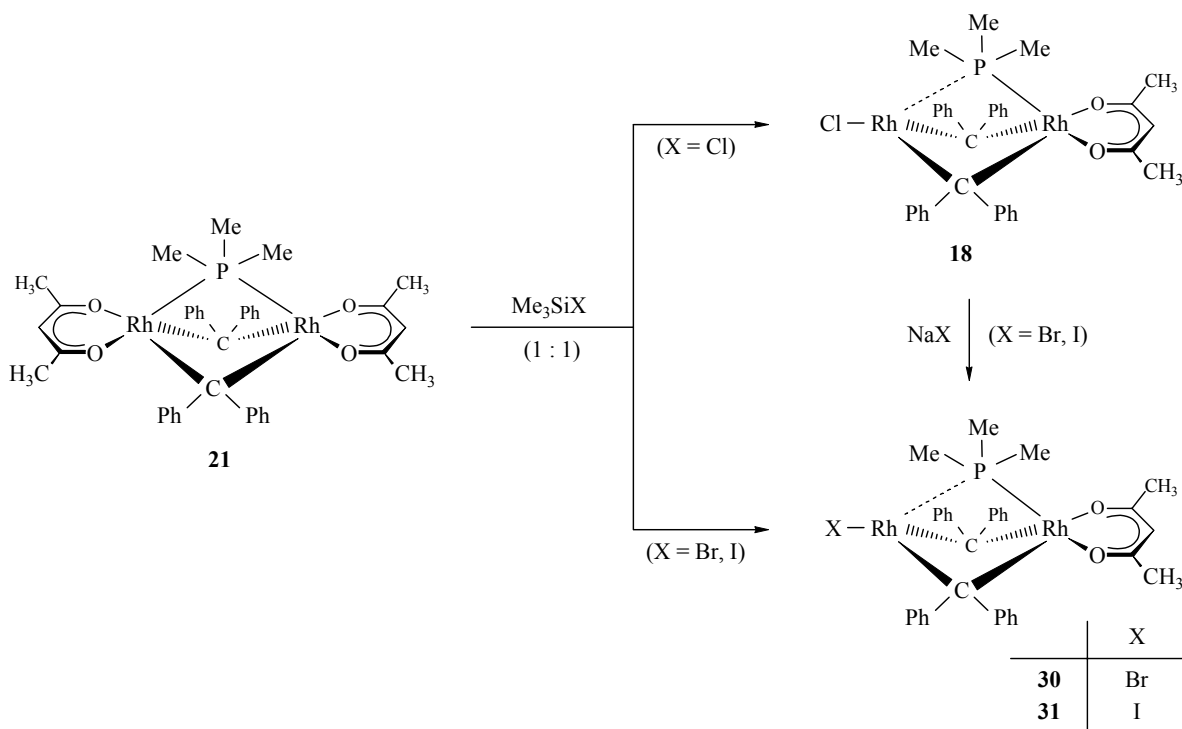
Die ^{31}P -NMR-Daten von **25** – **29** sind in Tabelle 2-5 aufgeführt. Für die unsymmetrischen Komplexe **26**, **27** und **29** ist das entsprechende Signal wie erwartet zu einem Dublett von Dubletts aufgespalten. Die Spektren unterscheiden sich jedoch deutlich in bezug auf die Größe der ^{103}Rh - ^{31}P -Kopplungskonstanten. Während die Werte der ^{103}Rh - ^{31}P -Kopplungskonstanten im ^{31}P -NMR-Spektrum von **27** mit 117.0 und 106.8 Hz annähernd gleich groß sind, was auf die gleiche Koordinationsweise der beiden anionischen Liganden schließen lässt, so sind die Kopplungskonstanten im ^{31}P -NMR-Spektrum von **26** deutlich unterschiedlicher (Tabelle 2-5). Da die Werte denen von **29** ähneln, ist davon auszugehen, daß der Trifluoracetatoligand in **26** wie der Phenolatoligand in **29** nur über ein Sauerstoffatom

koordiniert ist. Im Vergleich dazu zeigen die ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe **25** und **28** ein Triplettssignal und bestätigen somit die symmetrisch verbrückende Koordination des Phosphanliganden.

2.2.2 Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{X}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$)

Nach den bisher durchgeführten Versuchen mit schwachen bis mittelstarken Säuren galt es nun herauszufinden, ob der Komplex **21** mit einer starken Säure wie HCl ebenfalls zu einem definierten Produkt reagiert. Da es schwierig ist, mit HCl exakt stöchiometrisch zu arbeiten, sollte zuerst die Reaktivität von **21** gegenüber Me_3SiCl getestet werden.

Setzt man eine Lösung von **21** in Benzol mit einer äquimolaren Menge Me_3SiCl um, so erhält man nach geeigneter Aufarbeitung den Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**18**) in 94%iger Ausbeute. Analog dazu können die Komplexe $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Br}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**30**) und $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{I}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**31**) ebenfalls in sehr guten Ausbeuten durch Umsetzung von **21** mit den Trimethylsilylverbindungen Me_3SiX ($\text{X} = \text{Br, I}$) dargestellt werden (Gleichung 2-10).



Gleichung 2-10

Im Vergleich zu **18** [Smp.: 204°C (Zers.)] sind die Bromo- und Iodo-Komplexe thermisch weniger belastbar [X = Br (144°C), I (116°C)]. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der drei Verbindungen unterscheiden sich im Hinblick auf die chemischen Verschiebungen ihrer Signale nur unwesentlich. Dagegen weichen die ³¹P-NMR-Daten deutlicher voneinander ab. Interessant sind die Werte der ¹⁰³Rh-³¹P-Kopplungskonstanten, die Schlußfolgerungen auf die relativen Rh-P-Bindungsabstände zulassen. So haben zahlreiche Korrelationen von M-P-Bindungsabständen und zugehörigen ¹J(MP)-Kopplungskonstanten verschiedener Phosphanmetall-Komplexe ergeben, daß größere ¹J(MP)-Werte in erster Näherung kürzere M-P-Abstände anzeigen.^[23] Aus diesem Grund ist in den Komplexen **18** und **30** eine ähnliche Anordnung des Phosphanliganden bezüglich der Rhodiumatome anzunehmen. Die große Differenz der beiden Kopplungskonstanten im ³¹P-NMR-Spektrum von **31** spricht für eine stärker unsymmetrische Koordination des Phosphanliganden.

Tabelle 2-6: ³¹P-NMR-Daten (CD₂Cl₂) von [Rh₂(κ²-acac)X(μ-CPh₂)₂(μ-PMe₃)]

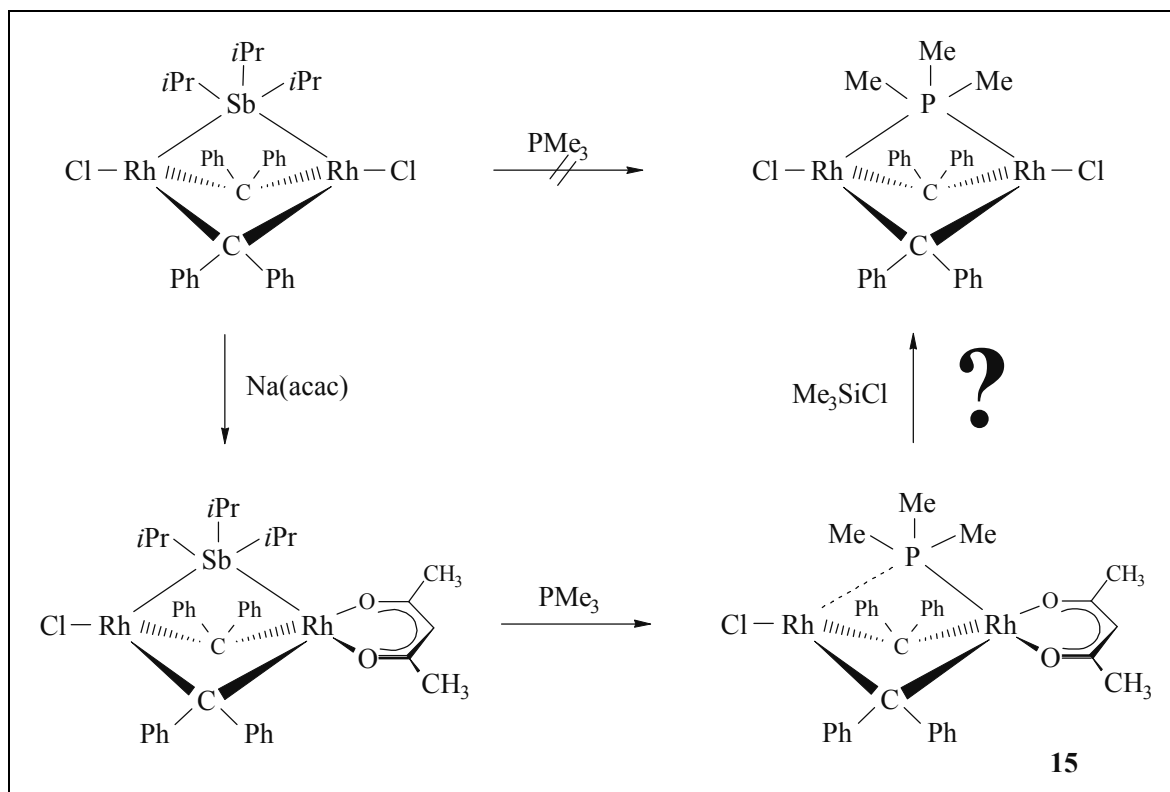
	X	δ (ppm)	J(RhP) (Hz)	J(Rh'P) (Hz)	ΔJ ^[a] (Hz)
18	Cl	-29.0	154.6	70.3	84.3
30	Br	-27.3	157.7	64.4	93.3
31	I	-22.3	165.2	53.5	111.7

^[a] ΔJ = J(RhP) – J(Rh'P)

Es sollte noch erwähnt werden, daß sowohl **30** als auch **31** alternativ durch Umsetzung von [Rh₂(κ²-acac)Cl(μ-CPh₂)₂(μ-PMe₃)] (**18**) mit einer äquimolaren Menge an NaBr bzw. NaI zugänglich sind.

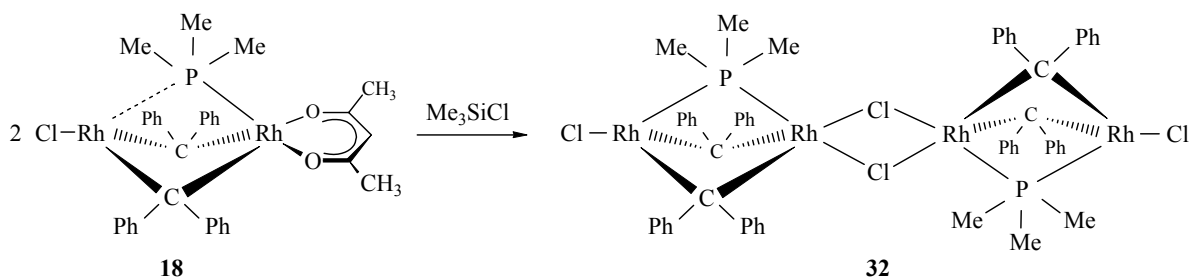
2.2.3 Darstellung von {[Rh₂Cl₂(μ-CPh₂)₂(μ-PMe₃)]₂}

Vor dem Hintergrund der im letzten Abschnitt beschriebenen Ergebnisse schien es durchaus erfolgsversprechend, auch den verbliebenen acac-Liganden in [Rh₂(κ²-acac)Cl(μ-CPh₂)₂(μ-PMe₃)] (**18**) durch Verwendung von Me₃SiCl zu ersetzen und somit erstmals zu einem Phosphan-verbrückten Komplex zu gelangen, welcher keine Chelatliganden aufweist. Es sollte nochmals darauf hingewiesen werden, daß die Synthese des Zielkomplexes [Rh₂Cl₂(μ-CPh₂)₂(μ-PMe₃)] auf direktem Wege durch Umsetzung von [Rh₂Cl₂(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] mit PMe₃ nicht möglich ist (Schema 2-3).



Schema 2-3: denkbare Reaktionssequenz zur Darstellung von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$

Setzt man eine Lösung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**18**) mit Trimethylchlorsilan im Molverhältnis von ca. 1:10 um, so erhält man nach einer Reaktionszeit von 24 h und geeigneter Aufarbeitung einen roten Feststoff, dessen elementaranalytische Daten tatsächlich mit der Zusammensetzung $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CPh}_2)_2(\text{PMe}_3)]$ vereinbar sind. Der Feststoff ist unlöslich in Pentan und Diethylether, schlecht löslich in Aceton und nur mäßig löslich in Benzol und Dichlormethan. Der Zersetzungspunkt der Verbindung ist mit 129°C niedriger als der des Chloro(acac)-Komplexes **18**, aber deutlich höher verglichen zum Bis(acac)-Derivat **21**. Die in Gleichung 2-11 skizzierte Struktur des Komplexes $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\}_2]$ (**32**) konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse geklärt werden.



Gleichung 2-11

2.2.4 Kristallstrukturanalyse von $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\}_2]$

Zur Bestimmung der Struktur von **32** wurde von C. D. Brandt eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Geeignete Einkristalle entstehen beim langsamen Abkühlen einer heißgesättigten Lösung von **32** in Benzol auf Raumtemperatur bzw. beim langsamen Eindampfen einer gesättigten Lösung von **32** in Dichlormethan.

Die Verbindung **32** kristallisiert aus Benzol monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$. Die Elementarzelle weist folgende Parameter auf: $a = 22.2854(11)$, $b = 15.1150(7)$, $c = 19.2895(9)$ Å, $\beta = 101.8780(10)^\circ$, $V = 6358.4(5)$ Å³, $d_{\text{ber.}} = 1.595$ g cm⁻³. In der asymmetrischen Einheit befinden sich neben den beiden Molekülhälften von **32A** und **32B**, die sich voneinander unterscheiden, zwei Moleküle Benzol. Aus Dichlormethan kristallisiert die Verbindung **32** monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$. Die Elementarzelle weist folgende Parameter auf: $a = 10.7508(6)$, $b = 20.2734(10)$, $c = 14.4404(8)$ Å, $\beta = 106.1750(10)^\circ$, $V = 3022.8(3)$ Å³, $d_{\text{ber.}} = 1.692$ g cm⁻³. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül **32C** und ein Molekül Dichlormethan. Die Bindungswinkel und -längen der Komplexe **32A** – **32C**, die in den Tabellen 2-7 und 2-8 zusammengefaßt sind, unterscheiden sich nur wenig, so daß in Abbildung 2-3 lediglich **32A** dargestellt ist.

Tabelle 2-7: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) der Komplexe **32A** - **32C**:

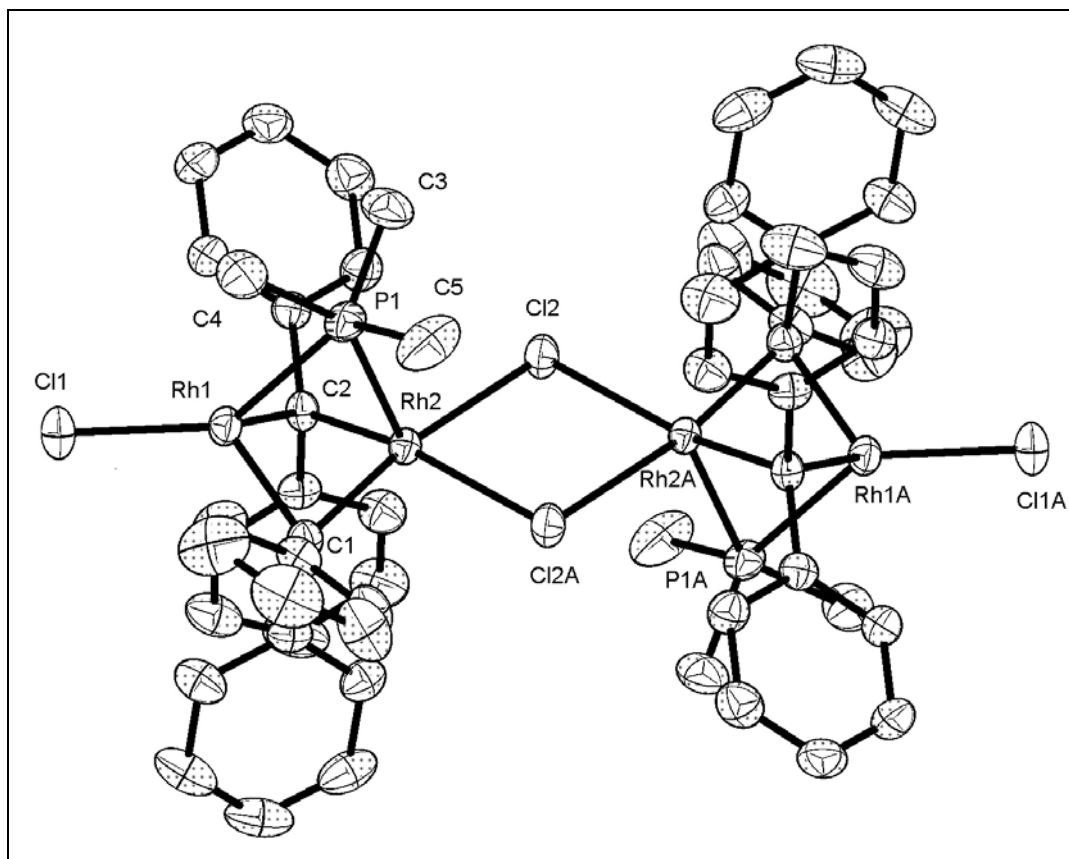
	32A	32B	32C
Rh1-Rh2	2.5054(2)	2.4993(2)	2.4956(4)
Rh1-P1	2.4826(6)	2.4173(6)	2.4504(10)
Rh2-P1	2.3625(6)	2.3890(6)	2.3795(10)
Rh1-C1	1.988(2)	1.992(2)	1.999(3)
Rh1-C2	1.968(2)	1.978(2)	1.976(3)
Rh2-C1	2.044(2)	2.038(2)	2.038(3)
Rh2-C2	2.051(2)	2.046(2)	2.056(3)
Rh1-C11	2.3088(6)	2.2979(6)	2.3097(10)
Rh2-C12	2.4961(5)	2.4911(5)	2.4659(9)
Rh2-C12A	2.4636(5)	2.4685(6)	2.4635(9)
P1-C3	1.815(3)	1.811(3)	1.816(5)
R1-C4	1.816(3)	1.814(3)	1.839(5)
P1-C5	1.839(3)	1.841(3)	1.819(5)

Die Zahlen in Klammern stellen jeweils die abgeschätzte Standardabweichung der letzten signifikanten Ziffern dar.

Tabelle 2-8: Ausgewählte Bindungswinkel (Grad) der Komplexe **32A** - **32C**:

	32A	32B	32C
Rh1-P1-Rh2	62.217(15)	62.662(15)	62.20(3)
P1-Rh2-Rh1	61.245(16)	59.225(15)	60.29(3)
P1-Rh1-Rh2	56.538(14)	58.114(15)	57.51(2)
Rh1-C1-Rh2	76.83(7)	76.65(7)	76.38(12)
Rh1-C2-Rh2	77.08(7)	76.77(7)	76.45(11)
C1-Rh2-C12	170.77(6)	173.90(6)	166.52(10)
C2-Rh2-C12A	159.02(6)	152.20(6)	162.58(10)
C11-Rh1-Rh2	167.894(19)	172.29(2)	173.28(4)
C12A-Rh2-C12	77.733(19)	77.89(2)	78.66(3)
Rh2A-C12-Rh2	102.267(19)	102.11(2)	101.34(3)

Die Zahlen in Klammern stellen jeweils die abgeschätzte Standardabweichung der letzten signifikanten Ziffern dar.

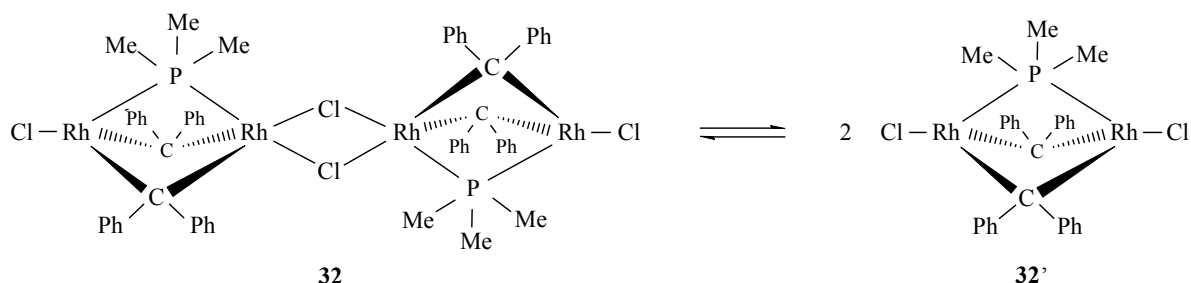
**Abbildung 2-3** Molekülstruktur von $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\}_2]$ (**32A**) im Kristall

Wie der Abbildung 2-3 zu entnehmen ist, liegt die Verbindung im Kristall als Dimer vor, wobei die beiden Molekülhälften über zwei Chloratome verbrückt sind. Im Molekül sind acht der insgesamt zehn Liganden verbrückend koordiniert, was zu einer kettenartigen Struktur des vierkernigen Komplexes führt. Das Molekül besitzt ein Inversionszentrum, welches sich in der Mitte des zentralen Rh_2Cl_2 -Vierrings befindet. Die geometrische Situation um die Rhodiumzentren erinnert stark an diejenige im Molekül $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**18**). Ein Zentrum ist tetraedrisch, das andere quadratisch-pyramidal koordiniert. Im Gegensatz zu **18** ist der Phosphanligand nicht semiverbrückend gebunden (**18**: $\Delta(\text{Rh-P}) = 0.6 \text{ \AA}$), sondern koordiniert noch symmetrischer als bereits in $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**21**) ($\Delta = 0.3 \text{ \AA}$) an beide Rhodiumatome. Die Rh-P-Abstände betragen in **32A** 2.4826(6) und 2.3625(6) \AA , in **32B** 2.4173(6) und 2.3890(6) \AA bzw. in **32C** 2.4504(10) und 2.3795(10) \AA . Diese unterscheiden sich somit um 0.13 \AA (**32A**), 0.03 \AA (**32B**) bzw. 0.07 \AA (**32C**). Wie in den anderen zwei bereits strukturanalytisch untersuchten Komplexen **18** und **21** ist auch in **32A - 32C** der Abstand des Phosphors zu demjenigen Rhodiumatom kürzer, zu welchem sich der PMe_3 -Ligand in der apicalen Position einer quadratischen Pyramide befindet. Im Gegensatz zu den Rh-P-Abständen sind die Bindungslängen im Molekülgrundgerüst $\{[\text{ClRh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\mu\text{-Cl})]_2\}$ in allen drei Komplexen **32A - 32C** nahezu gleich. Der Grund, weshalb **32** im Unterschied zu $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]^{[13]}$ als Dimer vorliegt, ist vermutlich auf den geringeren sterischen Anspruch von PMe_3 im Vergleich zu SbiPr_3 zurückzuführen. So ist mit dem sterisch wenig anspruchsvollen Phosphanliganden eine Dimerisierung des Komplexes möglich, wohingegen im Falle des SbiPr_3 -Komplexes davon auszugehen ist, daß der recht sperrige SbiPr_3 -Ligand die Bildung des tetranuklearen Komplexes verhindert.

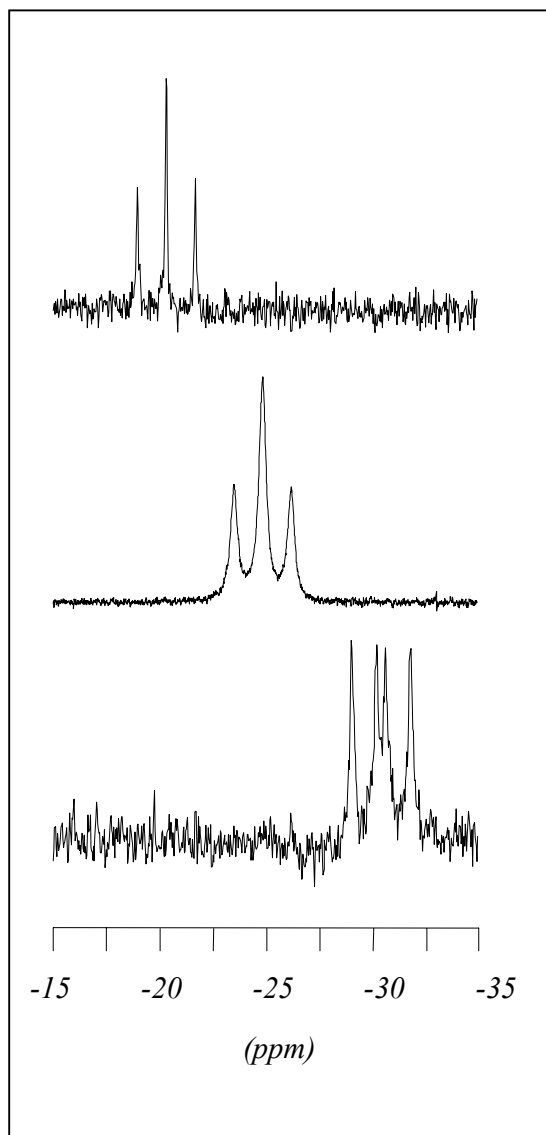
2.2.5 Kryoskopische und NMR-spektroskopische Untersuchung von $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\}_2]$ in Lösung

Der Komplex $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\}_n]$ (**32**) liegt, wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, im Kristall als Dimer ($n = 2$) vor. Um zu klären, ob dies auch in Lösung der Fall ist, wurden kryoskopische Messungen durchgeführt. Diese ergaben, daß in nahezu gesättigten Lösungen von **32** in Benzol hauptsächlich die vierkernige Verbindung vorliegt (ber.: $M_r = 1370.5$; gef.: $M_r = 1310$). Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren unterschiedlich konzentrierter Lösungen von **32**

in Benzol oder Dichlormethan lassen darüber hinaus den Schluß zu, daß ein Gleichgewicht zwischen der Rh₄- und der Rh₂-Spezies, die sich schnell ineinander umwandeln, existiert (Gleichung 2-12). So weist das ³¹P-NMR-Spektrum einer konzentrierten Lösung (4 mmol/l)



Gleichung 2-12



in Benzol ein verbreitertes Triplet bei -24.9 ppm mit einer ¹⁰³Rh-³¹P-Kopplungskonstante von 109.4 Hz auf (Abbildung 2-4). Bei Verringerung der Konzentration verschiebt sich das Signal in Richtung Tieffeld und wird scharf. Aus diesem Grunde ist anzunehmen, daß bei geringen Konzentrationen die Rh₂-Spezies dominiert.^[*]

Auch die Temperaturabhängigkeit des ³¹P-NMR-Spektrums steht in Einklang mit der Annahme, daß ein Gleichgewicht vorliegt. So kommt es beim Abkühlen einer Probe in d₈-Toluol zu einer zunehmenden Verbreiterung des Triplettsignals, was auf die Verlangsamung der Gleichgewichtsreaktion zwischen Dimer und Monomer auf der NMR-Zeitskala zurückzuführen ist. Bei 223 K tritt Koaleszenz ein und bei 193 K

Abbildung 2-4: ³¹P-NMR-Spektren von 32;

oben: 293 K, 0.1 mmol/l;

in der Mitte: 293 K, 4 mmol/l;

unten: 193 K

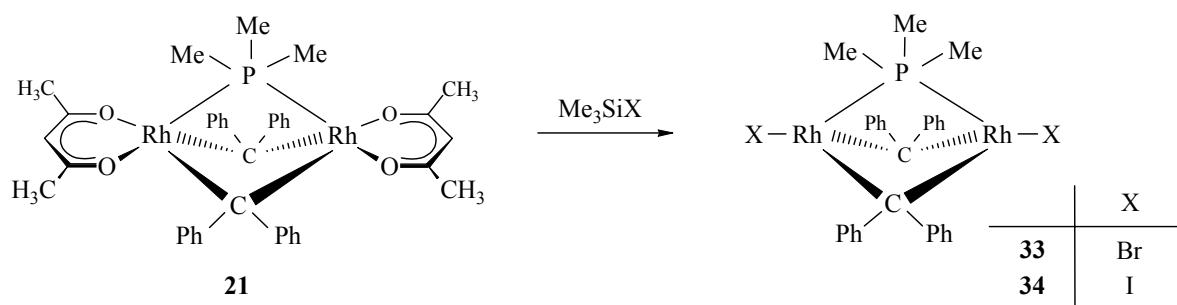
[*] Der Assoziationsgrad bei niedriger Konzentration kann aufgrund des damit verbundenen hohen Fehlers nicht kryoskopisch ermittelt werden.

ist schließlich die Dynamik völlig eingefroren und das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett von Dubletts bei -30.4 ppm [$J(\text{RhP}) = 128.4$, $J(\text{Rh}'\text{P}) = 95.4$ Hz], das dem Vierkernkomplex zuzuordnen ist. Auch das ^1H -NMR-Spektrum, welches wie das ^{31}P -NMR-Spektrum sowohl temperatur- als auch konzentrationsabhängig ist, unterstützt die oben genannten Ergebnisse.

2.2.6 Darstellung von $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$

Wie unter 2.1.13 erläutert, ist es nicht möglich, die Komplexe $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) durch Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit PMe_3 darzustellen. Aufgrund der Synthese von **32** durch Umsetzung von **18** oder **21** mit Me_3SiCl erschien es nun denkbar, die Di(bromo)- und Di(iodo)-Komplexe ausgehend von **21** und den entsprechenden Trimethylsilylverbindungen darstellen zu können.

Versetzt man eine Lösung von **21** in Toluol mit zwei Äquivalenten Me_3SiBr bzw. Me_3SiI , so erhält man nach einer Reaktionsdauer von 24 h bzw. 2 h und geeigneter Aufarbeitung die Komplexe $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ [$\text{X} = \text{Br}$ (**33**), I (**34**)] in sehr guten Ausbeuten. Die in Gleichung 2-13 skizzierte Struktur der Komplexe ist sowohl durch elementaranalytische als auch NMR-spektroskopische Daten belegt.



Gleichung 2-13

Die ^{31}P -NMR-Spektren von **33** und **34** sind nicht konzentrationsabhängig und zeigen ein Triplettssignal bei -18.3 ppm [$J(\text{RhP}) = 108.5$ Hz] bzw. -20.8 ppm [$J(\text{RhP}) = 104.2$ Hz]. Vergleicht man die Werte mit denen von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**32'**) $\{c = 0.2$ mmol/l, $\delta_{\text{P}} = -15.7$ [t, $J(\text{RhP}) = 109.3$ Hz] $\}$, so ist in den ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe des Typs $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ in der Reihe $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ eine Hochfeldverschiebung des Phosphorsignals und eine Verkleinerung der Rh-P-Kopplungskonstante festzustellen.

Interessant und aufschlussreich ist ein Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren von **32**, **33** und **34** bei 193 K. Wie im letzten Kapitel beschrieben, ist das Phosphorsignal im ^{31}P -NMR-Spektrum von **32** bei 193 K zu einem Dublett von Dubletts aufgespalten. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **33** zeigt bei 193 K dagegen zwei Signale. Bei -31.8 ppm beobachtet man ein Dublett von Dubletts und bei -17.5 ppm ein Triplettensignal, das dem Zweikernkomplex zugeordnet werden kann. Offensichtlich liegen im Fall von **33** bei 193 K die Rh_4 - und Rh_2 -Spezies nebeneinander vor - die Geschwindigkeit der intermolekularen Austauschprozesse ist jedoch so langsam, daß beide ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden können. Das ^1H -NMR-Spektrum von **33** bei 193 K läßt aufgrund der stark verbreiterten Signale keine Aussage über das Dimer/Monomer-Verhältnis zu. Im Unterschied zu den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von **32** und **33** sind die von **34** im Bereich von 293 K bis 193 K temperaturunabhängig, woraus abgeleitet werden kann, daß unter den Bedingungen keine Dimerisierung von **34** eintritt.

2.2.7 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Rh}_2\text{I}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$

Die aufgrund der spektroskopischen Daten vorgeschlagene Struktur von **34** konnte röntgenographisch untermauert werden. Geeignete Einkristalle bildeten sich beim Abkühlen einer gesättigten Lösung von **34** in Aceton auf -25°C .

Das Ergebnis der Strukturuntersuchung ist in Abbildung 2-5 dargestellt. Ausgewählte Daten sind in den Tabellen 2-9 und 2-10 zusammengefaßt. Der Komplex **34** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $Z = 12$. Die Elementarzelle weist folgende Parameter auf: $a = 24.575(3)$, $b = 23.021(2)$, $c = 16.9021(17)$ Å, $\beta = 95.919(2)^\circ$, $V = \text{Å}^3$, $d_{\text{ber.}} = 1.900 \text{ g cm}^{-3}$. Die asymmetrische Einheit enthält neben einem stark fehlgeordneten Acetonmolekül ein Molekül **34A** und ein halbes Molekül **34B**. Die zweite Hälfte des Moleküls **34B** wird mit Hilfe einer Symmetrieoperation erzeugt. Die beiden Moleküle **34A** und **34B** unterscheiden sich nur geringfügig voneinander (Tabelle 2-9 und 2-10), so daß in Abbildung 2-5 lediglich **34A** dargestellt ist. Ursache für die hohen Standardabweichungen in den Bindungsparametern ist die schlechte Kristallqualität.

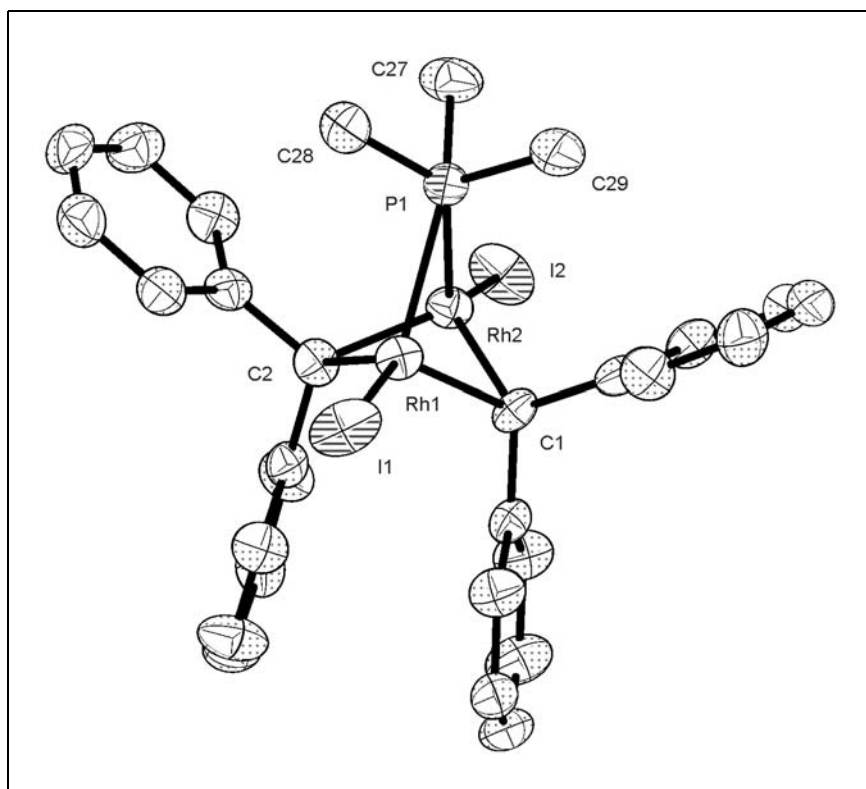


Abbildung 2-5 Molekülstruktur von $[\text{Rh}_2\text{I}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**34**) im Kristall

Tabelle 2-9: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) der Verbindung **34**:

	34A	34B		34A	34B
Rh1-Rh2	2.5024(9)	2.5092(13)	Rh2-C2	2.003(9)	2.002(8)
Rh1-P1	2.430(3)	2.418(3)	Rh1-I1	2.5938(9)	2.6025(9)
Rh2-P1	2.398(3)	2.418(3)	Rh2-I2	2.6042(9)	2.6025(9)
Rh1-C1	1.999(8)	2.002(8)	P1-C27	2.002(17)	2.06(2)
Rh1-C2	2.003(8)	2.002(8)	P1-C28	1.774(14)	1.72(2)
Rh2-C1	2.012(8)	2.002(8)	P1-C29	1.715(17)	1.70(2)

Die Zahlen in Klammern stellen jeweils die abgeschätzte Standardabweichung der letzten signifikanten Ziffern dar.

Tabelle 2-10: Ausgewählte Bindungswinkel (Grad) der Verbindung **34**:

	34A	34B		34A	34B
Rh1-P1-Rh2	62.44(6)	62.51(9)	Rh1-Rh2-I2	174.29(4)	174.13(2)
P1-Rh1-Rh2	58.14(8)	58.75(5)	Rh2-Rh1-I1	174.69(4)	174.13(2)
P1-Rh2-Rh1	59.41(8)	58.75(5)			

Die Zahlen in Klammern stellen jeweils die abgeschätzte Standardabweichung der letzten signifikanten Ziffern dar.

Die Kristallstrukturanalyse von **34** bestätigt die zweikernige Struktur des Komplexes. Der Komplex liegt also im Gegensatz zu $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\}_2]$ (**32**) nicht in dimerer Form vor. Die Struktur ähnelt vielmehr stark derjenigen des Komplexes $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]^{[13]}$, wie der Rh-Rh-Abstand [**34A**: 2.5024(9), **34B**: 2.5092(13) Å] und die Rh-C-Abstände [ca. 2.00 Å] von **34** zeigen $\{[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]: \text{Rh-Rh}: 2.5349(5), \text{Rh-C}: \text{ca. } 2.00 \text{ Å}\}$. Die Einheit Rh-Rh-I ist nahezu linear (ca. 174°). Die geringfügige Abwinkelung weg vom verbrückenden ER₃-Liganden wird ebenfalls im Dichloro-Komplex beobachtet. Der Rh-I-Abstand liegt mit ca. 2.60 Å im üblichen Bereich.^[24]

Aufgrund des symmetrischen Aufbaus des Grundgerüsts $\{\text{Rh}_2\text{I}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2\}$ ist auch der Phosphanligand symmetrisch verbrückend koordiniert [**34A**: Rh1-P1: 2.430(3), Rh2-P1: 2.398(3) Å, **34B**: Rh-P1: 2.418(3) Å]. Die Abstände unterscheiden sich in **34A** um 0.03 Å, diejenigen von **34B** sind aufgrund der Spiegelebene, die senkrecht auf der Rh-Rh-Achse steht und die das Phosphoratom enthält, gleich.

2.2.8 Synthese von $[\text{ClRh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$

Wie in Kapitel 2.2.5 beschrieben, liegt in Lösung von **32** ein Gleichgewicht zwischen der dimeren und der monomeren Form vor. Es schien durchaus möglich, daß das Monomer mit einem ähnlichen Chlororhodium-Komplex, welcher ebenfalls Chlorobrücken ausbilden kann, reagiert. Durch Umsetzung von **32** mit dem Ethenkomplex $[\{(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\}_2]^{[25]}$ der zu einem geringen Anteil mit dessen monomeren Form im Gleichgewicht steht, sollte der trinukleare Komplex $[\text{ClRh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**35**) dargestellt werden.

Versetzt man eine Lösung von **32** in C₆D₆ mit einem Moläquivalent $[\{(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\}_2]$ so zeigen die anschließend aufgenommenen ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren neben den Signalen für die Edukte die Bildung von **35** an. Da selbst nach Stunden das Produkt/Edukt-Verhältnis gleich bleibt, ist auch bei dieser Reaktion davon auszugehen, daß ein Gleichgewicht zwischen den Edukten und **35** vorliegt. Bei weiterer Zugabe des Ethenkomplexes steigt der Anteil an **35** kontinuierlich, bis bei einem fünffachen Überschuss keine Signale für **32** mehr beobachtet werden.

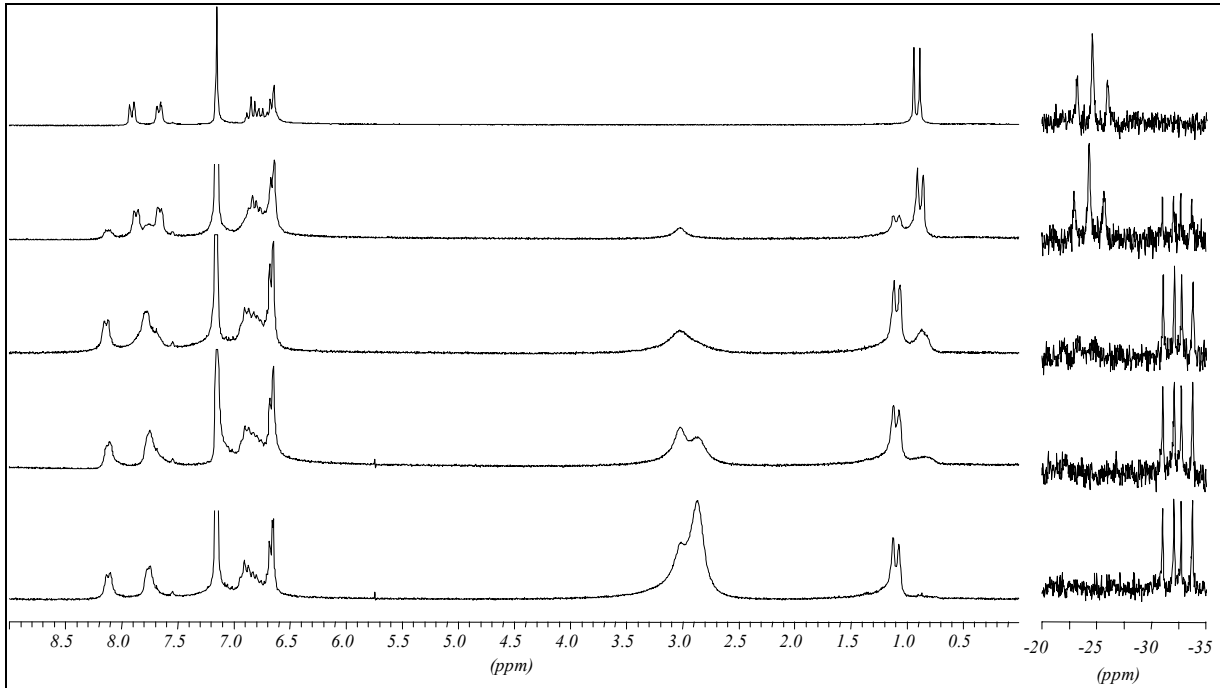
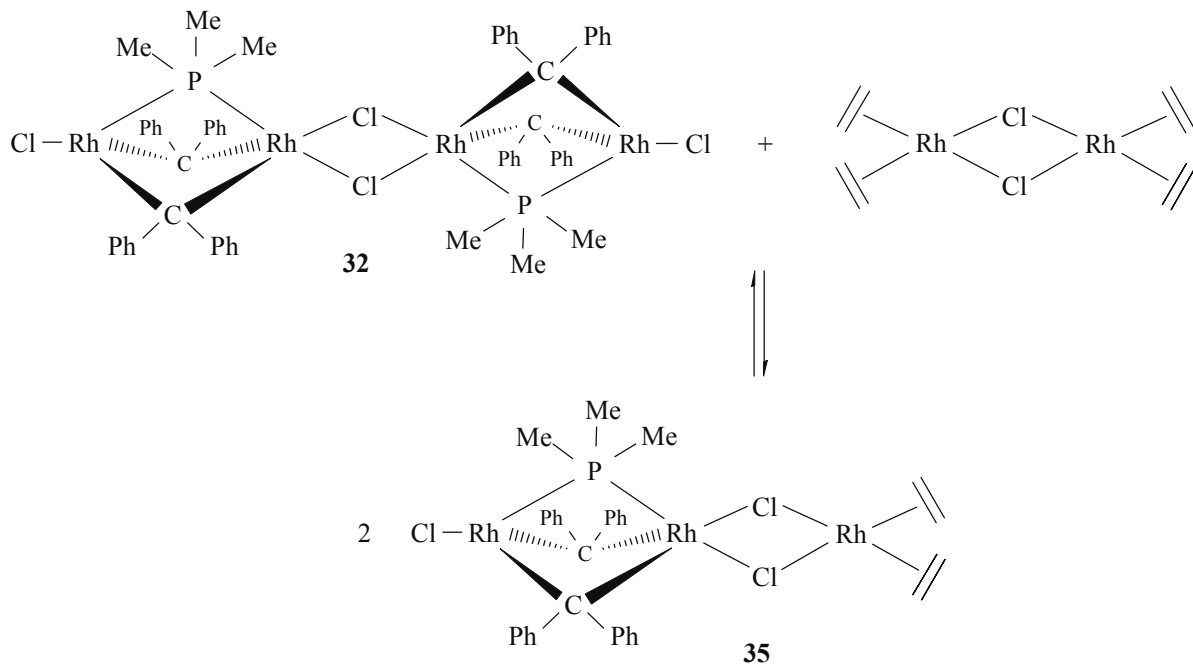


Abbildung 2-6: ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung vor (oben) und jeweils nach Zugabe von $[\{(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\}_2]$ zu einer Lösung von $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\}_n]$



Gleichung 2-14

Es gelingt nicht, **35** in reiner Form zu isolieren. Die in Gleichung 2-14 skizzierte Struktur von **35** ist aber eindeutig durch die NMR-Spektren belegt. Die chemischen Verschiebungen und

Aufspaltungsmuster der Signale in den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von **35** ähneln stark (bis auf die zusätzlichen Protonensignale des Ethenliganden) denen der Signale in den bei 213 K bzw. 193 K aufgenommenen ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von **32** {**32**: $\delta_{\text{P}}(193\text{ K}) = -30.4$ [dd, $J(\text{RhP}) = 128.4$, $J(\text{Rh}'\text{P}) = 95.4$ Hz]}. So beobachtet man im ^{31}P -NMR-Spektrum von **35** bei -32.3 ppm ebenfalls ein Dublett von Dubletts mit ^{103}Rh - ^{31}P -Kopplungskonstanten von 137.3 und 81.4 Hz.

2.3 Versuche zur Synthese von $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)]$ ($\text{PR}_3 = \text{PEt}_3, \text{P}n\text{Bu}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2$)

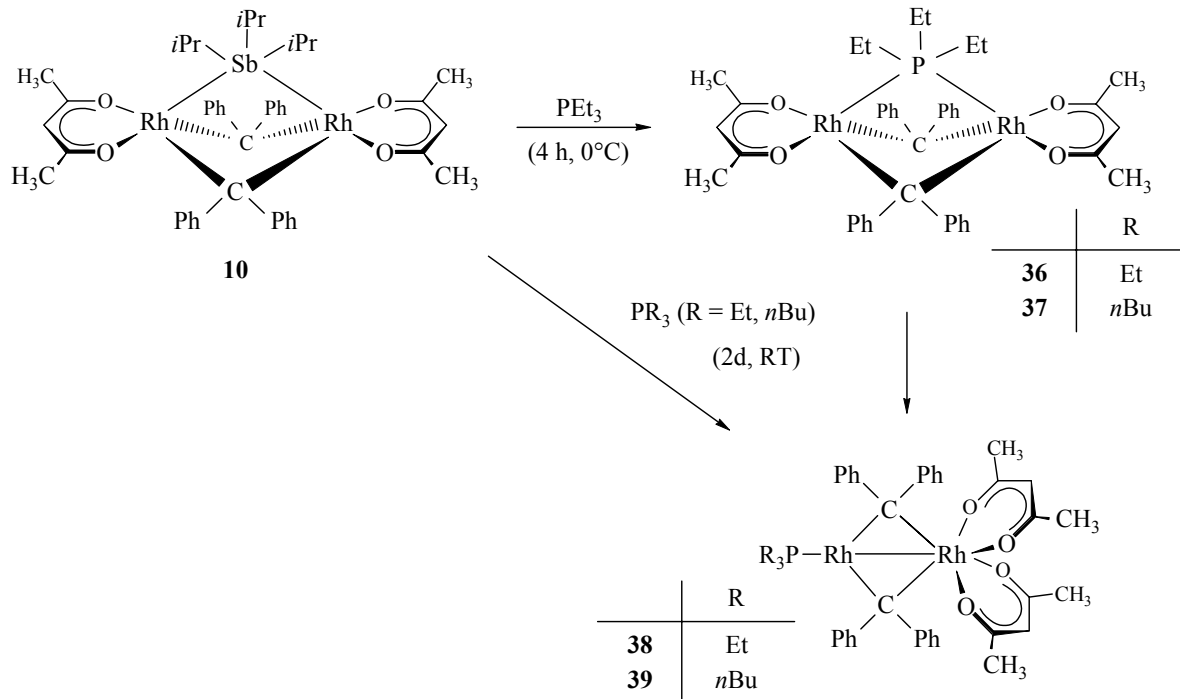
2.3.1 Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PEt}_3)]$ und $[(\text{R}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ ($\text{R} = \text{Et}, n\text{Bu}$)

Während durch Umsetzung des Zweikernkomplexes $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**10**) mit PMe_3 ein Komplex mit einem verbrückenden Phosphanliganden erhalten wird (s. Kap. 2.1.7), führt die Reaktion von **10** mit dem sterisch anspruchsvolleren Triisopropylphosphan zum gemischtvalenten Komplex $[(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$.^[14] Es lag daher nahe, den Reaktionsverlauf bei Verwendung von PEt_3 und $\text{P}n\text{Bu}_3$ zu untersuchen, deren Raumanpruch zwischen dem von Trimethyl- und Triisopropylphosphan liegt.

Zu diesem Zweck wurde eine Lösung von **10** bei 0°C mit PEt_3 umgesetzt. Nach 4 h Reaktionszeit isoliert man nach der Aufarbeitung den Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PEt}_3)]$ (**36**) in mäßiger Ausbeute von 61% (Gleichung 2-15). Bei der Reaktion von **10** mit $\text{P}n\text{Bu}_3$ wird zwar der Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-P}n\text{Bu}_3)]$ (**37**) als Hauptprodukt gebildet, doch lässt sich dieser weder durch fraktionierende Kristallisation noch durch chromatographische Methoden von den Nebenprodukten isolieren. Der Komplex **37** kann jedoch auf einer alternativen Route in reiner Form erhalten werden (s. Kap. 3).

Die thermischen Zersetzungspunkte der Feststoffe betragen 48°C (**36**) und 69°C (**37**). Zur genaueren Untersuchung der Stabilität der beiden Komplexe wurde jeweils eine verdünnte Lösung der Komplexe **36** und **37** bei 20°C in bestimmten Zeitintervallen ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei stellt man fest, daß sich **36** und **37** im Unterschied zum PMe_3 -Komplex **21**, langsam in die gemischtvalenten Komplexe des Typs $[(\text{R}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ umlagern. Nach 15 h (**36**) bzw. 40 h (**37**) sind die Reaktionen

vollständig, wobei die Komplexe $[(R_3P)Rh(\mu-CPh_2)_2Rh(\kappa^2-acac)_2]$ [$R = Et$ (**38**), nBu (**39**)] in Ausbeuten von 95% und 89% isoliert werden können.



Gleichung 2-15

Durch Umsetzung von **10** mit PEt_3 bzw. $PnBu_3$ bei Raumtemperatur sind die Komplexe **38** und **39** auch ohne Isolierung der Phosphan-verbrückten Zwischenstufen erhältlich. Während der PEt_3 -Komplex mit einem Zersetzungspunkt von 41°C thermisch nur wenig belastbar ist, ist der $PnBu_3$ -Komplex deutlich stabiler [Smp.: 85°C (Zers.)] und damit in der Stabilität vergleichbar mit dem bekannten Komplex $[(iPr_3P)Rh(\mu-CPh_2)_2Rh(\kappa^2-acac)_2]$ [Smp.: 75°C (Zers.)].

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe **36** - **39** weisen keinerlei Besonderheiten auf und bestätigen die Strukturvorschläge. So findet man in den ^{31}P -NMR-Spektren der Phosphan-verbrückten Komplexe **36** und **37** ein Triplettssignal mit ^{103}Rh - ^{31}P -Kopplungskonstanten von 102.5 Hz (**36**) bzw. 103.6 Hz (**37**) und in den ^{31}P -NMR-Spektren von **38** und **39** das für die Komplexe des Typs $[(R_3P)Rh(\mu-CPh_2)_2Rh(\kappa^2-acac)_2]$ charakteristische Aufspaltungsmuster eines Dubletts von Dubletts.

2.3.2 Bestimmung der Reaktionsordnung, der Reaktionsgeschwindigkeit k und der freien Aktivierungsenthalpie (ΔG^\ddagger) der Bildung von $[(R_3P)Rh(\mu-CPh_2)_2Rh(\kappa^2-acac)_2]$ ($R = Et, nBu$) mit Hilfe von kinetischen Messungen

Um zu beweisen, daß es sich bei der Umlagerung von $[Rh_2(\kappa^2-acac)_2(\mu-CPh_2)_2(\mu-PR_3)]$ [$R = Et$ (**36**), nBu (**37**)] zu $[(R_3P)Rh(\mu-CPh_2)_2Rh(\kappa^2-acac)_2]$ [$R = Et$ (**38**), nBu (**39**)] wie vermutet um eine intramolekulare Reaktion handelt, wurden die Reaktionen bei ca. 20°C 1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Wie die Abbildung 2-7 verdeutlicht, wird im Falle der nBu_3 -Verbindung ein vollständiger Umsatz nach 40 h erreicht. Die Reaktion des PEt_3 -Komplexes ist dagegen bereits nach 15 h abgeschlossen.

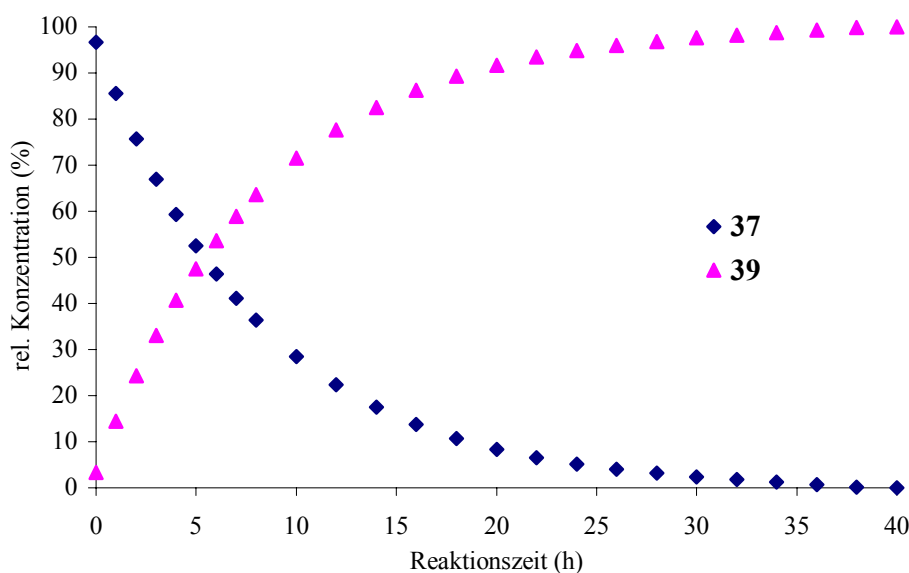


Abbildung 2-7: Verlauf der Bildung von $[(nBu_3P)Rh(\mu-CPh_2)_2Rh(\kappa^2-acac)_2]$ (**39**) aus $[Rh_2(\kappa^2-acac)_2(\mu-CPh_2)_2(\mu-PnBu_3)]$ (**37**) in C_6D_6 bei 19°C

Trägt man den natürlichen Logarithmus der relativen Konzentration von **37** gegen die Zeit auf, so erhält man eine Gerade, die im Einklang mit einer Reaktion erster Ordnung steht; d. h. die Umlagerung von **37** verläuft wie erwartet intramolekular. Die Analyse der kinetischen Daten von **36** führt zum gleichen Ergebnis. Durch Anwendung der Transition-State-Theorie^[26] konnten die Reaktionsgeschwindigkeiten k und die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger bestimmt werden (siehe Experimentalteil); die Werte sind in Tabelle 2-11 zusammengefasst.

Tabelle 2-11: Reaktionsgeschwindigkeit k und freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger der Bildung von $[(R_3P)Rh(\mu-CPh_2)_2Rh(\kappa^2-acac)_2]$ [R = Et (**35**), *n*Bu (**36**)]

	R	T (K)	$k (\times 10^{-5} s^{-1})$	$\Delta G^\ddagger (kJ mol^{-1})$
38	Et	293.6	9.41(5)	94.5(5)
39	<i>n</i> Bu	292.3	3.39(5)	96.6(5)

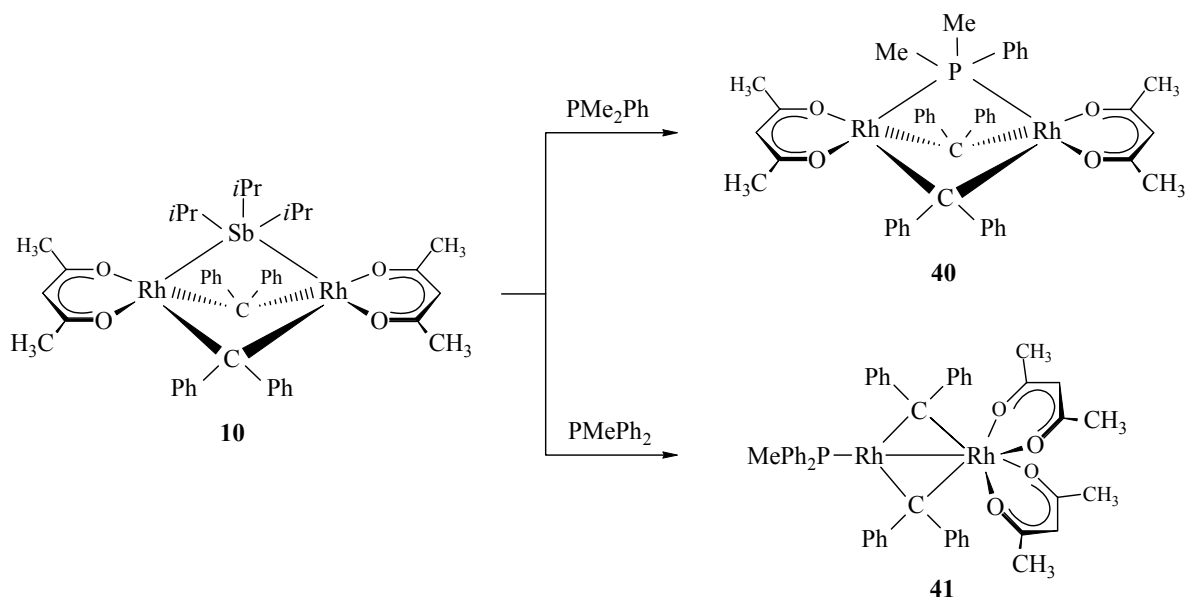
Wie ein Vergleich der Daten in Tabelle 2-11 zeigt, entspricht der Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten der Umlagerung der PEt_3 - und $PnBu_3$ -Komplexe einem Energieunterschied $\Delta\Delta G^\ddagger$ von $2.1 kJ mol^{-1}$.

2.3.3 Umsetzung von $[Rh_2(\kappa^2-acac)_2(\mu-CPh_2)_2(\mu-SbiPr_3)]$ mit PMe_2Ph und $PMePh_2$

Bei den bisher in eine verbrückende Koordination eingeführten Phosphanliganden handelt es sich ausschließlich um Trialkylverbindungen. Alle Versuche mit arylsubstituierten Phosphanen führten entweder zur Bildung von einkernigen Komplexen oder zu Verbindungen mit einem terminal gebundenen Phosphanliganden. So reagiert $[Rh_2(\kappa^2-acac)_2(\mu-CPh_2)_2(\mu-SbiPr_3)]$ (**10**) mit $PiPr_2Ph$, $PiPrPh_2$ oder PPh_3 unter Wanderung eines *acac*-Liganden zu einem gemischtvalenten Komplex, in welchem der Phosphanligand terminal koordiniert.^[14] Es stellte sich nun die Frage, wie die sterisch weniger anspruchsvollen phenylsubstituierten Phosphane PMe_2Ph und $PMePh_2$ reagieren würden.

Setzt man **10** mit PMe_2Ph um, so erhält man analog zur Reaktion mit PMe_3 den Phosphanverbrückten Komplex $[Rh_2(\kappa^2-acac)_2(\mu-CPh_2)_2(\mu-PMe_2Ph)]$ (**40**) in einer Ausbeute von 71% (Gleichung 2-16). Bei der Umsetzung von **10** mit einem Äquivalent $PMePh_2$ zeigt die nach 1 h durchgeführte NMR-Reaktionskontrolle dagegen das Vorliegen eines Gemischs aus Eduktkomplex und der gemischtvalenten Verbindung $[(MePh_2P)Rh(\mu-CPh_2)_2Rh(\kappa^2-acac)_2]$ (**41**). Um einen vollständigen Umsatz zu erzielen, werden im Unterschied zum reaktiveren PMe_2Ph drei Äquivalente Phosphan und eine Reaktionszeit von 6 h benötigt. Man erhält nach geeigneter Aufarbeitung den Komplex **41** in 86%iger Ausbeute. Es gelingt nicht, die intermediäre Bildung des Phosphanverbrückten Komplexes $[Rh_2(\kappa^2-acac)_2(\mu-CPh_2)_2(\mu-PMePh_2)]$ nachzuweisen. Im Gegensatz dazu entsteht auch bei thermischer Belastung von **40**

weder in Lösung noch im Feststoff eine gemischtvalente Verbindung des Typs $[(R_3P)Rh(\mu-CPh_2)_2Rh(\kappa^2-acac)_2]$.



Gleichung 2-16

Insgesamt ist festzustellen, daß die Änderung der Reaktivität beim Übergang von PMe_3/PMe_2Ph zu $PMePh_2$ abrupt erfolgt. Man beobachtet nicht, wie im Falle von PEt_3 und $PnBu_3$, beide „isomeren“ Verbindungen $[Rh_2(\kappa^2-acac)_2(\mu-CPh_2)_2(\mu-PR_3)]$ und $[(R_3P)Rh(\mu-CPh_2)_2Rh(\kappa^2-acac)_2]$.

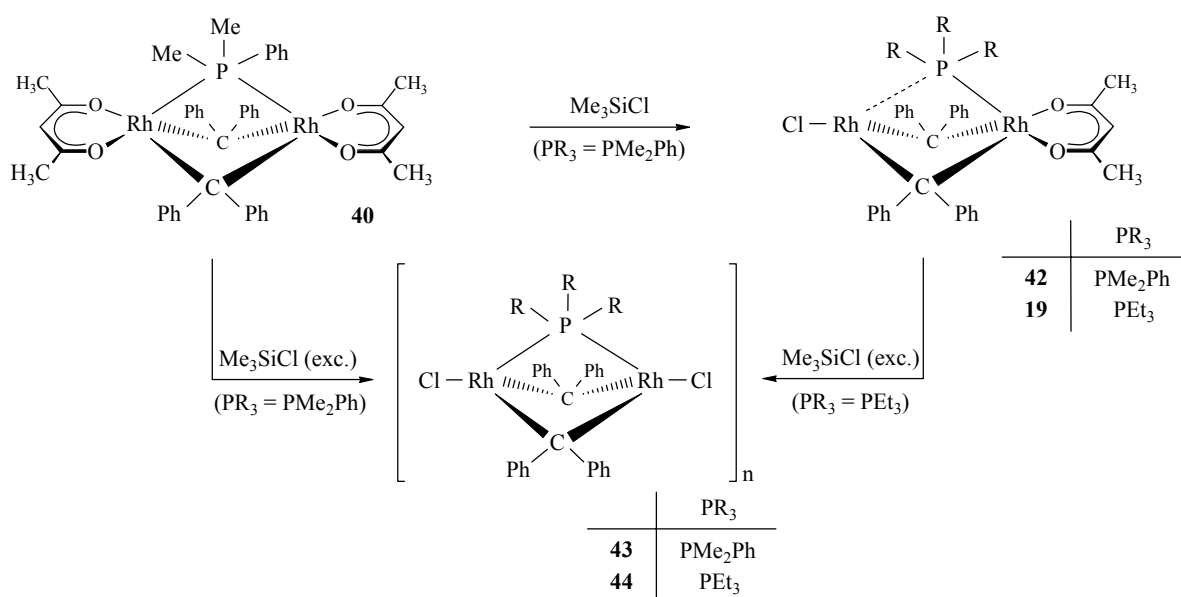
2.3.4 Darstellung von $[Rh_2(\kappa^2-acac)Cl(\mu-CPh_2)_2(\mu-PMe_2Ph)]$ und $\{[Rh_2Cl_2(\mu-CPh_2)_2(\mu-PR_3)]_n\}$ [$PR_3 = PEt_3, PMe_2Ph$]

Die Verbindung $\{[Rh_2Cl_2(\mu-CPh_2)_2(\mu-PMe_3)]_2\}$ (**32**) liegt in Lösung sowohl bei tiefer Temperatur als auch bei hoher Konzentration hauptsächlich als Vierkernkomplex vor. Es sollten nun die entsprechenden Dichloro-Komplexe mit verbrückenden PEt_3 - bzw. PMe_2Ph -Liganden synthetisiert werden, um zu untersuchen, welchen Einfluss die organischen Reste am Phosphordonorzentrum auf den Aggregationsgrad der erhaltenen Komplexe haben.

Vor den Versuchen zur Darstellung der Dichloro-Komplexe wurde die Reaktivität von $[Rh_2(\kappa^2-acac)_2(\mu-CPh_2)_2(\mu-PMe_2Ph)]$ (**40**) gegenüber einem Äquivalent Me_3SiCl geprüft. Wie sich zeigt, kann auf diese Weise der Komplex $[Rh_2(\kappa^2-acac)Cl(\mu-CPh_2)_2(\mu-PMe_2Ph)]$ (**42**) in sehr guter Ausbeute erhalten werden (Gleichung 2-17). Der Komplex ist eindeutig durch die

elementaranalytischen und NMR-spektroskopischen Daten charakterisiert. Die chemischen Verschiebungen und Aufspaltungsmuster der Protonen-, Kohlenstoff- und Phosphorsignale des Molekülfragments $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-P})]$ von **42** stimmen gut mit denen von **18** überein.

Erwartungsgemäß können auch die Dichloro-Komplexe $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_2\text{Ph})\}_n]$ (**43**) und $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PEt}_3)\}_n]$ (**44**) ausgehend vom Bis(acac)-Komplex **40** bzw. dem Chloro(acac)-Komplex **19** und einem großen Überschuss an Me_3SiCl synthetisiert werden.



Gleichung 2-17

Die Verbindung **43** zersetzt sich bei 118°C und damit in einem ähnlichen Temperaturbereich wie der entsprechende PMe_3 -Komplex. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **43** zeigt bei Raumtemperatur wie **32** ein breites Triplettssignal. Es ist daher von einer ähnlichen Lage des Monomer-Dimer-Gleichgewichts wie für **32** auszugehen ($n = 2$). Dies wird gestützt von der Tatsache, daß analog zu **32** auch das Phosphorsignal im ^{31}P -NMR-Spektrum von **43** bei 193 K zu einem Dublett von Dubletts aufgespalten ist. Die PEt_3 -Verbindung **44** ist deutlich besser in Benzol löslich und weist mit 85°C einen niedrigeren thermischen Zersetzungspunkt als **43** und **32** auf. Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man ein scharfes Triplettssignal bei 4.8 ppm, und zwar auch in konzentrierter Lösung, was darauf hindeutet, daß **44** als Monomer vorliegt ($n = 1$). Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß das ^{31}P -NMR-Spektrum im Bereich von 293 K bis 193 K nicht temperaturabhängig ist. Die elementaranalytischen und spektroskopischen Daten der Verbindungen **43** und **44** sind in Einklang mit den in Gleichung 2-17 skizzierten Strukturvorschlägen.

2.4 Versuche zur Synthese von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)]$ ($\text{PR}_3 = \text{PEt}_3, \text{P}i\text{Pr}_3, \text{PMePh}_2, \text{PPh}_3$) durch Umsetzungen von $[(\text{R}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ mit Me_3SiCl bzw. HCl

Nach allem, was bisher an Erfahrungen über das Verhalten der Bis(acac)-Phosphankomplexe gesammelt wurde, ist festzustellen, daß vor allem sterische Effekte die Koordinationsweise des Phosphans beeinflussen. So konnte gezeigt werden, daß sterisch wenig anspruchsvolle Phosphanliganden eine verbrückende Position einnehmen können und daß Phosphane mit voluminösen organischen Resten terminal koordinieren. Besonders aussagekräftig sind in diesem Zusammenhang die Reaktionen von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit den „mittelgroßen“ Phosphanen PEt_3 und $\text{P}n\text{Bu}_3$. Es entsteht jeweils primär ein Phosphanverbrückter Komplex, welcher sich langsam unter Wanderung des Phosphanliganden von der verbrückenden zu einer terminalen Position in einen Komplex des Typs $[(\text{R}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ umlagert.

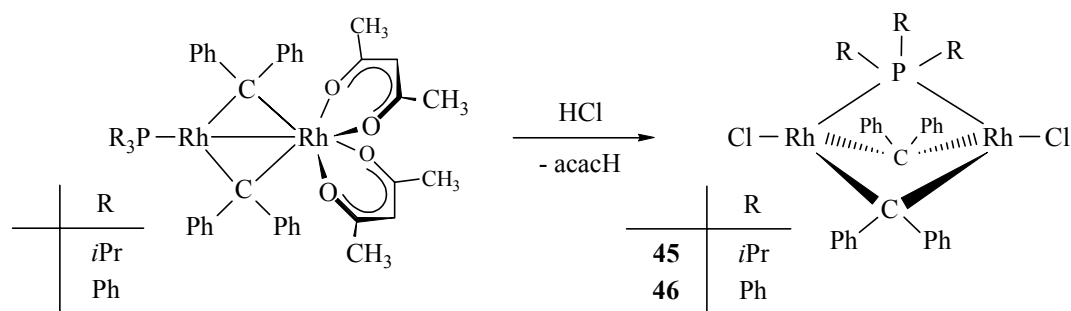
Vor diesem Hintergrund stellte sich nun die Frage, ob auch eine Wanderung des Phosphanliganden in der umgekehrten Richtung, d. h. von einer terminalen zur verbrückenden Position möglich ist. Ein Auslöser für eine solche Umlagerung könnte die Substitution eines oder beider acac-Liganden in den gemischtvalenten Komplexen des Typs $[(\text{R}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ sein. Betrachtet man die Situation aus rein elektronischen Gesichtspunkten, so sollte der neu eingeführte Ligand kein chelatisierender sondern ein einzähniger anionischer Ligand X sein, da davon auszugehen ist, daß der potentielle Produktkomplex $[(\text{R}_3\text{P})\text{Rh}^0(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}^{\text{II}}\text{X}_2]$ aufgrund des elektronisch nur noch ungenügend abgesättigten Rh^{II} -Zentrums äußerst instabil sein sollte. Zwei Möglichkeiten für Folgereaktionen sind denkbar. Einerseits könnte sich der Komplex unselektiv zersetzen, aber andererseits erschien es auch möglich, daß durch Umlagerung ein Komplex des Typs $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)]$ entsteht, der thermodynamisch deutlich stabiler als der Komplex $[(\text{R}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{RhX}_2]$ sein sollte.

Da sich die Methode, durch Verwendung von Me_3SiCl den acac-Liganden in den Verbindungen des Typs $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)]$ durch Chlorid zu substituieren, bewährt hat, wurde exemplarisch eine Lösung von $[(\text{Et}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (**38**) in Benzol mit einem großen Überschuss an Me_3SiCl versetzt. Selbst nach 24 h ist NMR-spektroskopisch keine Reaktion festzustellen. Offensichtlich ist Me_3SiCl in diesem Fall ein zu mildes Reagenz. Wird stattdessen Chlorwasserstoff für wenige Sekunden in eine Lösung von

38 eingeleitet, so zeigen die NMR-Spektren des Reaktionslösung, daß ein komplexes Produktgemisch entstanden ist. Durch Vergleich der Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum mit dem Signal von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PEt}_3)]$ (**44**) kann unter den Produkten tatsächlich der Dichlorokomplex **44** identifiziert werden.

In Anbetracht der unselektiv verlaufenden Umsetzung von **38** mit HCl, sollte untersucht werden, ob analoge gemischtvalente Komplexe mit sperrigeren Phosphanliganden selektiver mit HCl reagieren. Faszinierend erschien dabei die Chance, daß auf diesem Wege erstmals Komplexe dargestellt werden könnten, die in verbrückender Position einen sterisch anspruchsvollen Phosphanliganden aufweisen. Daß solche Komplexe prinzipiell stabil sein sollten, wurde bereits von P. Schwab für $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-P}i\text{Pr}_3)]$ vorhergesagt und mit einer Molekülorbital-Berechnung belegt.^[13a]

Versetzt man eine verdünnte Lösung von $[(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ in Benzol mit 10 Äquivalenten einer benzolischen HCl-Lösung (0.16 mol/l), so zeigt bereits nach ca. 30 Sekunden ein Farbwechsel von Grünbraun nach Rot eine Reaktion an. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man tatsächlich den Komplex $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-P}i\text{Pr}_3)]$ (**45**) in 91%iger Ausbeute (Gleichung 2-18).



Gleichung 2-18

Der Komplex **45**, der als Feststoff bis 119°C beständig ist, zersetzt sich in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur innerhalb von zehn Stunden vollständig. Die in Gleichung 2-18 skizzierte Struktur für **45** ist elementaranalytisch und NMR-spektroskopisch abgesichert. Im ^{31}P -NMR-Spektrum findet man das zu erwartende scharfe Triplettsignal bei 14.9 ppm mit einer ^{103}Rh - ^{31}P -Kopplungskonstante von 92.6 Hz. Die symmetrische Struktur von **45** wird bestätigt durch das ^{13}C -NMR-Spektrum, welches das Signal der Carbenkohlenstoffkerne bei 180.7 ppm ebenfalls als Triplett zeigt [$J(\text{RhC}) = 28.6$ Hz].

Im Unterschied zur Synthese von **45** ist es nicht möglich, den analogen PMe_2Ph -Komplex durch Umsetzung von $[(\text{MePh}_2\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (**41**) und HCl darzustellen. Man

erhält ein komplexes Produktgemisch, welches sich nicht weiter auftrennen lässt. Weder der Einsatz von Me_3SiCl , welches selbst bei Verwendung eines großen Überschusses nicht reagiert, führt zum Erfolg, noch die Variation des Lösungsmittelvolumens oder die der Menge an zugefügter HCl-Lösung.

Bei der Reaktion von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ mit einer benzolischen HCl-Lösung entsteht ebenfalls ein Produktgemisch, das jedoch den Komplex $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PPh}_3)]$ (**46**) als Hauptprodukt (80%) enthält. Es gelingt weder durch Kristallisation noch durch Chromatographie **46** analysenrein zu erhalten. Der in Gleichung 2-16 skizzierte Strukturvorschlag kann jedoch eindeutig durch die ^{31}P - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten belegt werden. Entscheidend sind auch in diesem Fall die Signale der verbrückenden Phosphor- und Carbenkohlenstoffatome in den ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren, die jeweils als Triplets erscheinen $\{\delta_{\text{C}} = 191.2$ [t, $J(\text{RhC}) = 28.6$ Hz]; $\delta_{\text{P}} = 9.8$ [t, $J(\text{RhP}) = 103.6$ Hz]}. Es sollte noch erwähnt werden, daß bei den Reaktionen von $[(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ und $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ mit HCl keine spektroskopischen Hinweise für die intermediäre Bildung einer Chloro(acac)-Zwischenstufe erhalten werden konnten.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich der verbrückende Koordinationsmodus nicht nur auf kleine, sterisch wenig anspruchsvolle Trialkylphosphane beschränkt.

2.5 Vergleichende Diskussion der ^{31}P -NMR-Daten Phosphan-verbrückter Komplexe

Für die Charakterisierung der Phosphan-verbrückten Rhodiumkomplexe ist neben der Röntgenstrukturanalyse die ^{31}P -NMR-Spektroskopie von zentraler Bedeutung. Von besonderem Interesse sind dabei die Werte der ^{103}Rh - ^{31}P -Kopplungskonstanten, die Schlußfolgerungen auf die relativen Rh-P-Bindungsabstände zulassen. So haben zahlreiche Korrelationen von M-P-Bindungsabständen und zugehörigen $^1J(\text{MP})$ -Kopplungskonstanten verschiedener Phosphanmetall-Komplexe ergeben, daß größere $^1J(\text{MP})$ -Werte in erster Näherung kürzere M-P-Abstände anzeigen.^[23] Für den Fall der Komplexe des Typs $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)]$, welche im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Dublett von Dubletts erzeugen, bedeutet dies, daß in erster Näherung ein Zusammenhang zwischen der Differenz der $J(\text{RhP})$ -Werte (ΔJ_{RhP}) und dem Grad der unsymmetrischen Koordinationsweise des Phosphanliganden besteht.

Tabelle 2-12: ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe des Typs $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)]$ bzw. $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)]$

PR ₃	X	X'	Solvens	δ_{P}	J_{RhP}	$J_{\text{Rh}'\text{P}}$	$\Delta J^{[*]}$	$\bar{J}^{[\dagger]}$
PMe ₃	κ^2 -acac-f ₃	Cl	CD ₂ Cl ₂	-31.5	149.0	77.8	71.2	113.4
	κ^2 -acac	Cl	CD ₂ Cl ₂	-29.0	154.6	70.3	84.3	112.5
	κ^2 -acac	Br	CD ₂ Cl ₂	-27.3	157.7	64.4	93.3	110.1
	κ^2 -acac	I	CD ₂ Cl ₂	-22.3	165.2	53.5	111.7	109.4
	κ^2 -acac	κ^2 -O ₂ CCH ₃	C ₆ D ₆	-43.6	117.0	106.8	10.2	111.9
	κ^2 -acac-f ₃	Cl	C ₆ D ₆	-36.8	144.1	86.5	57.6	115.3
	κ^2 -acac	Cl	C ₆ D ₆	-36.4	147.5	81.4	66.1	114.5
	κ^2 -acac	κ^1 -O ₂ CCF ₃	C ₆ D ₆	-23.9	155.9	69.8	86.1	112.9
	κ^2 -acac	OPh	C ₆ D ₆	-26.2	162.4	61.0	101.4	111.7
	κ^2 -O ₂ CCH ₃	κ^2 -O ₂ CCH ₃	C ₆ D ₆	-45.9	115.0			
	κ^2 -acac	κ^2 -acac	C ₆ D ₆	-30.4	110.6			
	κ^2 -acac-f ₃	κ^2 -acac-f ₃	C ₆ D ₆	-21.2	110.2			
	κ^2 -O ₂ CCF ₃	κ^2 -O ₂ CCF ₃	C ₆ D ₆	-16.0	110.6			
		I	I	CD ₂ Cl ₂	-20.8	105.2		
	Br	Br	CD ₂ Cl ₂	-18.3	108.5			
	Cl	Cl	CD ₂ Cl ₂	-15.7	109.3			
PEt ₃	κ^2 -acac	κ^2 -acac	C ₆ D ₆	0.0	104.3			
	κ^2 -acac	Cl	C ₆ D ₆	- 2.7	144.9	68.7	76.2	106.8
	Cl	Cl	C ₆ D ₆	4.8	102.5			
PnBu ₃	κ^2 -acac	κ^2 -acac	C ₆ D ₆	-9.6	104.3			
	κ^2 -acac	Cl	C ₆ D ₆	-9.9	139.8	73.7	66.1	106.8
PiPr ₃	Cl	Cl	CD ₂ Cl ₂	14.9	92.6			
PMe ₂ Ph	κ^2 -acac	κ^2 -acac	CD ₂ Cl ₂	-35.9	109.0			
	κ^2 -acac	Cl	CD ₂ Cl ₂	-29.3	152.6	69.8	82.8	111.2
PPh ₃	Cl	Cl	CD ₂ Cl ₂	9.8	103.6			

[*] $\Delta J = J(\text{RhP}) - J(\text{Rh}'\text{P})$.[†] $\bar{J} = [J(\text{RhP}) + J(\text{Rh}'\text{P})] / 2$

Wie ein Vergleich der ^{31}P -NMR-Daten der unsymmetrischen Komplexe $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)]$ zeigt (Tabelle 2-12), ist ΔJ_{RhP} und damit auch die Koordinationsweise des Phosphanliganden stark von der Natur (Zähnigkeit, Donorvermögen, etc.) der anionischen Liganden X und X' abhängig. Im Gegensatz zur Differenz ist der Mittelwert beider Rh-P-Kopplungskonstanten jedoch ziemlich konstant und bewegt sich z. B. für die PMe_3 -Komplexe $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ in einem Bereich von 109.4 bis 115.3 Hz. In Einklang dazu sind die $J(\text{RhP})$ -Werte der symmetrischen Verbindungen $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)]$ nahezu gleich groß; d. h. die $J(\text{RhP})$ -Werte verändern sich kaum bei der Variation des Liganden X. Vergleicht man die ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)]$ bezüglich unterschiedlicher Phosphanliganden, so stellt man fest, daß die Werte der Rh-P-Kopplungskonstanten in der Reihe $\text{PMe}_3 \approx \text{PMe}_2\text{Ph} > \text{PEt}_3 \approx \text{P}n\text{Bu}_3 \approx \text{PPH}_3 > \text{PiPr}_3$ stetig kleiner werden.

Im Gegensatz zu ΔJ_{RhP} kann der Wert der chemischen Verschiebung des Phosphorsignals (δ_{P}) keinen Hinweis auf die Koordinationsweise des Phosphanliganden geben. So variiert δ_{P} selbst in den symmetrischen Komplexen $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)]$ je nach Art der anionischen Liganden X stark.

Zum Vergleich mit den ^{31}P -NMR-Spektren der PMe_3 -verbrückten Komplexe sind in Tabelle 2-13 die ^{31}P -NMR-Daten einer Auswahl von einkernigen PMe_3 -Rhodiumkomplexen, zweikernigen Rhodiumkomplexen mit terminalem PMe_3 -Liganden und zweikernigen Rhodiumkomplexen mit symmetrisch verbrücktem Phosphidoliganden aufgeführt. Letztere zeigen ein sehr ähnliches ^{31}P -NMR-Spektrum wie das der symmetrisch verbrückten PMe_3 -Komplexe im Hinblick auf das Aufspaltungsmuster und die Werte der Kopplungskonstanten.

Tabelle 2-13: ^{31}P -NMR-Daten einiger PMe_3 - und PMe_2 -Rhodiumkomplexe

Komplex	^{31}P -NMR-Daten
$[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$	$\delta_{\text{P}} = -26.98$ [d, $J(\text{RhP}) = 153.0$ Hz] ^[27]
<i>trans</i> - $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)(\text{PMe}_3)_2]$	$\delta_{\text{P}} = -12.9$ [d, $J(\text{RhP}) = 87.1$ Hz, PMe_3] ^[27]
$[\text{Cp}^*(\text{Me}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2\text{RhCp}^*]$	$\delta_{\text{P}} = 1.29$ [dd, $J(\text{RhP}) = 183.1$, $J(\text{Rh}'\text{P}) = 6.0$ Hz] ^[28]
$[\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-PMe}_2)_2\text{RhCp}^*]$	$\delta_{\text{P}} = 70.75$ [t, $J(\text{RhP}) = 142.9$ Hz] ^[28]
$[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{Rh}(\mu\text{-PMe}_2)_2\text{Rh}(\text{Cl})\text{Cp}^*]$	$\delta_{\text{P}} = -95.70$ [t, $J(\text{RhP}) = 95.3$ Hz] ^[28]

2.6 Überlegungen zur Bindungsweise des verbrückenden Phosphanliganden

Parallel zu den eigenen Arbeiten gelang es R. Réau und Mitarbeitern, einen zweikernigen Palladiumkomplex mit einem symmetrisch verbrückenden Phospholliganden darzustellen (Abbildung 2-8).^[29] Zur Aufklärung der

Bindungssituation wurden von J.-F. Halet am Modellsystem $[\text{Pd}_2(\text{NH}_2)_4(\mu\text{-PH}_3)_2]^{2-}$ Extended Hückel-Rechnungen durchgeführt, wobei diese ergaben, daß die Brückenbindung Pd-P-Pd hauptsächlich auf starke σ -Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren des Phosphors und geeigneten Metallorbitalen der gleichen Symmetrie zurückzuführen ist. Diese Bindung wird unterstützt von einer π -Wechselwirkung zwischen

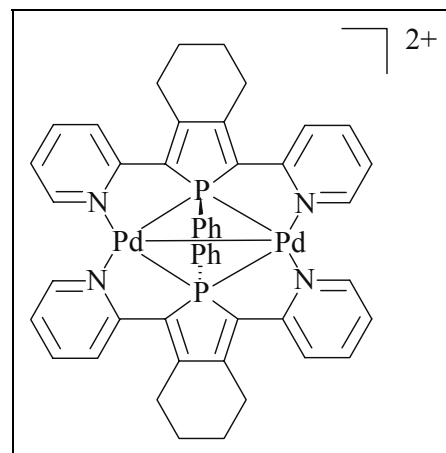


Abbildung 2-8

freien σ_{PH}^* -Orbitalen der Phosphane und einem Metallgrenzorbital (Rückbindung). Die Rechnungen kommen damit zu einem ähnlichen Resultat wie die Studien, die von Alvarez et al. an der Modellverbindung $[(\text{H}_3\text{P})_2\text{Cu}(\mu\text{-PH}_3)_2\text{Cu}(\text{PH}_3)_2]^{2+}$ durchgeführt wurden (s. Einleitung).^[10] Um genauere Informationen über die Bindungsweise des Phosphanliganden in den Komplexen des Typs $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)]$ zu erhalten und um die Frage zu klären, ob zwischen den Metallzentren eine direkte Wechselwirkung vorliegt, werden zur Zeit von J.-F. Halet Extended Hückel- und DFT-Rechnungen durchgeführt.

Wie Braunstein und Boag in einem Übersichtsartikel erläuterten,^[30] sollte ein Bindungsmodus wie $\{\text{M}(\mu\text{-PR}_3)\text{M}\}$ nicht als thermodynamisch ungünstig betrachtet werden und, unter Berücksichtigung der Isolobalanalogie von SiR_3^- und PR_3 und der Existenz silylverbrückter Übergangsmetallkomplexe,^[30,31] die Herstellung der Komplexe des Typs $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)]$ nur ein erster Schritt in ein neues Gebiet sein.

3 DARSTELLUNG, STRUKTUR UND REAKTIVITÄT ZWEIKERNIGER RHODIUMKOMPLEXE MIT VERBRÜCKENDEM AsMe_3 -LIGANDEN

Nach der im zweiten Kapitel beschriebenen Synthese Phosphan-verbrückter Komplexe war es eine weitere Herausforderung, eine Verbindung mit einem verbrückenden Arsanliganden darzustellen und damit die Lücke in der Reihe der verbrückenden Triorganyle der Elemente der 5. Hauptgruppe zu schließen.

Legt man das Kegelwinkel-Konzept von Tolman zugrunde,^[32] so nimmt der Platzbedarf der Liganden ER_3 (R = Alkyl, Aryl) bei gleichbleibenden Resten R in der Reihenfolge $\text{PR}_3 > \text{AsR}_3 > \text{SbR}_3$ ab, da der Bindungsabstand M-E in M-ER_3 in eben dieser Reihenfolge ($\text{P} < \text{As} < \text{Sb}$) zunimmt.^[4d] Was die elektronischen Verhältnisse betrifft, so geht man davon aus, daß das σ -Donorvermögen der Liganden in der Reihenfolge Phosphan $>$ Arsan $>$ Stiban stetig abnimmt. Messungen des *trans*-Effekts,^[4d] Einordnung der Liganden in die spektroskopische Reihe^[4d] sowie Untersuchungen an bidentaten Ligandsystemen^[33] untermauern diese Annahme.

Allerdings wird in der Literatur auch der Standpunkt vertreten, wonach Arsane schwächere Komplexliganden seien als ihre Phosphan- und Stibanderivate.^[34] Begründet wird dies mit dem *post transition metal effect*. Dieser beruht auf der erhöhten effektiven Kernladungszahl in der 4. Periode (As) und der damit verbundenen größeren Ionisierungsenergie der 4s Elektronen, aufgrund der schwach abschirmenden 3d Orbitale. Daher besitzt das Arsen eine starke Tendenz zur Dreibindigkeit, wohingegen Phosphor und Antimon sowohl drei- als auch fünfbindig vorliegen können. PCl_5 und SbCl_5 sind stabil, das analoge AsCl_5 jedoch nur bei tiefer Temperatur (es zersetzt sich unter Bildung von AsCl_3 und Cl_2).

Aufgrund der oben erwähnten unterschiedlichen Erfahrungswerte war es keineswegs selbstverständlich, daß die zu den Verbindungen mit Phosphan- und Stiban als Brückenliganden analogen Arsankomplexe ebenfalls isoliert werden können.

3.1 Untersuchung zur Reaktivität der zweikernigen Rhodiumkomplexe

[Rh₂XX'(μ-CPh₂)₂(μ-Sb_iPr₃)] (X, X' = Cl, κ²-acac) gegenüber Arsanliganden – Darstellung von [Rh₂(κ²-acac)₂(μ-CPh₂)₂(μ-AsMe₃)]

Erste Untersuchungen zur Reaktivität des Komplexes [Rh₂Cl₂(μ-CPh₂)₂(μ-Sb_iPr₃)] gegenüber Arsanen sind bereits durchgeführt worden. Bei den Umsetzungen mit As_iPr₃ bzw. AsPh₃ verhielt sich der Komplex jedoch inert.^[13a,35]

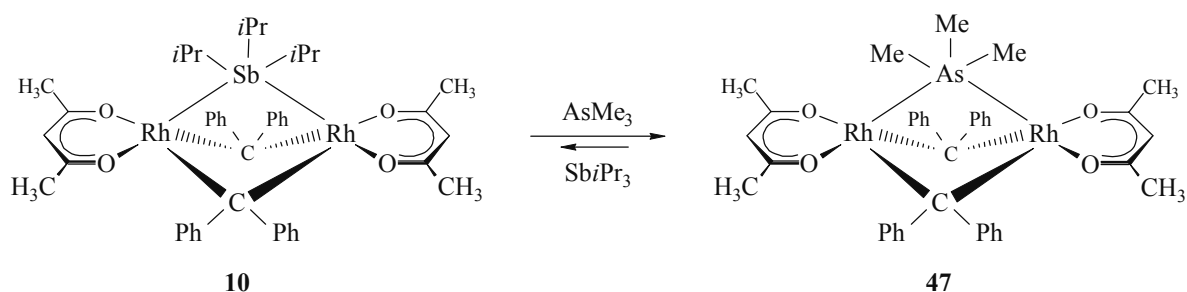
Um zu überprüfen, ob die Acetylacetonatkomplexe möglicherweise ein anderes Verhalten zeigen, wurden die Komplexe [Rh₂(κ²-acac)Cl(μ-CPh₂)₂(μ-Sb_iPr₃)] (**7**) und [Rh₂(κ²-acac)₂(μ-CPh₂)₂(μ-Sb_iPr₃)] (**10**) mit je einem großen Überschuss an As_iPr₃ bzw. AsPh₃ versetzt. Aber auch hier findet in allen Fällen selbst nach längeren Reaktionszeiten und höherer Temperatur keine Reaktion statt. Im Unterschied zu As_iPr₃ und AsPh₃ reagiert jedoch AsMe₃ mit dem Komplex [Rh₂Cl₂(μ-CPh₂)₂(μ-Sb_iPr₃)], wobei analog zur entsprechenden Umsetzung mit PMe₃ ein komplexes Produktgemisch gebildet wird.

Wie in Kapitel 2 gezeigt, sind die axialen anionischen Liganden X entscheidend für den Brückenaustausch des Stibanliganden in den Verbindungen des Typs [Rh₂X₂(μ-CPh₂)₂(μ-Sb_iPr₃)] durch Phosphane. So gelingt es, den Stibanliganden im Bis(acac)-Komplex (X = acac) unter Beibehaltung der zweikernigen Struktur durch PMe₃ zu substituieren. Vor diesem Hintergrund schien es durchaus möglich, mit AsMe₃ einen analogen Arsan-verbrückten Komplex darstellen zu können.

Versetzt man eine Lösung von **10** mit einem Äquivalent AsMe₃, so liegt laut der anschließend durchgeführten ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung ein Gemisch aus den Edukten und Produkten vor, welches sich zeitlich in Bezug auf deren Zusammensetzung nicht verändert. Erst nach Zugabe von 10 Äquivalenten AsMe₃ ist kein Eduktkomplex mehr nachweisbar. Dies lässt den Schluss zu, daß offensichtlich die Edukte und Produkte im Gleichgewicht miteinander stehen. Letzteres wird durch die Tatsache bestätigt, daß nach der Aufarbeitung durch Entfernen des Lösungsmittels und des Arsans im Vakuum ausschließlich der Eduktkomplex isoliert wird.

Um den Arsan Komplex tatsächlich isolieren zu können, kann man den Umstand der unterschiedlichen Löslichkeit des Edukt- und Produktkomplexes nutzen. Aufgrund der kleineren aliphatischen Kette am verbrückenden Atom ist der AsMe₃-Komplex deutlich schlechter in einem unpolaren Solvens löslich als das Sb_iPr₃-Derivat. Es bietet sich daher eine Umsetzung in einem Zwei-Phasen-System an. Dazu wurde eine Suspension von

$[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-Sb}i\text{Pr}_3)]$ (**10**) in Hexan mit 1.8 Äquivalenten an AsMe_3 versetzt und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach 15 h Stehenlassen der erhaltenen Suspension bei -78°C , anschließendem Dekantieren der überstehenden Lösung und Waschen des Feststoffs mit wenig Hexan lässt sich der gewünschte Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$ (**47**) in 85%iger Ausbeute erhalten. Der hellbraune Feststoff besitzt mit 105°C eine bemerkenswert hohe thermische Stabilität, zersetzt sich jedoch in Benzol innerhalb von wenigen Stunden, in polaren Lösungsmitteln wie Diethylether und Aceton bereits innerhalb von Minuten. Sowohl die Elementaranalyse als auch das Auftreten des Molekülionpeaks im FAB-Massenspektrum sprechen für die in Gleichung 3-1 angegebene Zusammensetzung von **47**.



Gleichung 3-1

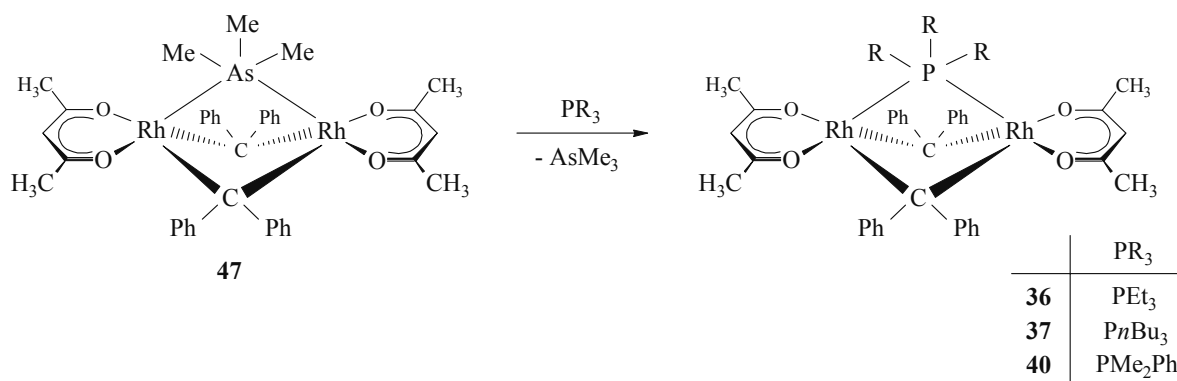
Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **47** liegen alle im gleichen Bereich wie im analogen PMe_3 -Komplex. In Übereinstimmung mit der in Gleichung 3-1 vorgeschlagenen symmetrischen Struktur beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum von **47** nur ein Signal für die Methyl- bzw. Methingruppen der acac-Liganden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum steht damit im Einklang und zeigt für die Carbenkohlenstoffatome ein Triplettssignal bei 172.7 ppm mit einer ^{103}Rh - ^{13}C -Kopplungskonstante von 22.4 Hz. Die Protonen und Kohlenstoffatome der Methylgruppen des Arsanliganden erzeugen jeweils ein Singulett bei $\delta_{\text{H}} = 0.74$ bzw. $\delta_{\text{C}} = 18.0$.

Der Komplex **47** ist somit der erste Komplex, welcher einen Arsanliganden in verbrückender Position trägt. Darüber hinaus könnte der Komplex auch als interessantes Edukt zur Darstellung weiterer Verbindungen mit verbrückenden Liganden Verwendung finden.

3.2 Versuche zur Substitution des verbrückenden Arsanliganden im Komplex [Rh₂(κ²-acac)₂(μ-CPh₂)₂(μ-AsMe₃)]

Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, entsteht bei der Umsetzung des Komplexes [Rh₂(κ²-acac)₂(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] (**10**) mit *n*Bu₃ die gemischtvalente Verbindung [(*n*Bu₃P)Rh(μ-CPh₂)₂Rh(κ²-acac)₂] (**39**). Der Phosphan-verbrückte Komplex [Rh₂(κ²-acac)₂(μ-CPh₂)₂(μ-*n*Bu₃P)] (**37**), der eine Zwischenstufe der Reaktion darstellt, kann zwar ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch beobachtet, jedoch nicht isoliert werden.

Der Komplex **37** ist aber ausgehend von **47** und *n*Bu₃ analysenrein erhältlich. Dazu versetzt man eine Lösung von **47** in Toluol bei -50°C mit einem Äquivalent *n*Bu₃ und rührt das Reaktionsgemisch bei vermindertem Druck 20 Minuten bei 0°C. Nach Entfernen des Solvens und des freigesetzten Arsans im Vakuum isoliert man **37** in sehr guter Ausbeute in Form eines braunen Feststoffs (Gleichung 3-2).



Gleichung 3-2

Komplex **37** ist aufgrund der *n*-Butylgruppen am verbrückenden Phosphor sehr gut in allen gängigen organischen Solventien löslich. Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren von **37** entsprechen den Erwartungen und sind dem Experimentalteil zu entnehmen. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt das Triplettssignal bei 13.6 ppm mit einer ¹⁰³Rh-³¹P-Kopplungskonstante von 103.6 Hz.

Analog zur oben beschriebenen Reaktion verläuft die Umsetzung von **47** mit PEt₃ bzw. PMe₂Ph, wobei die Komplexe [Rh₂(κ²-acac)₂(μ-CPh₂)₂(μ-PR₃)] [PR₃ = PEt₃ (**36**), PMe₂Ph (**40**)] in deutlich besserer Ausbeute als bei der Darstellung ausgehend von [Rh₂(κ²-acac)₂(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] (**10**) und Phosphan erhalten werden.

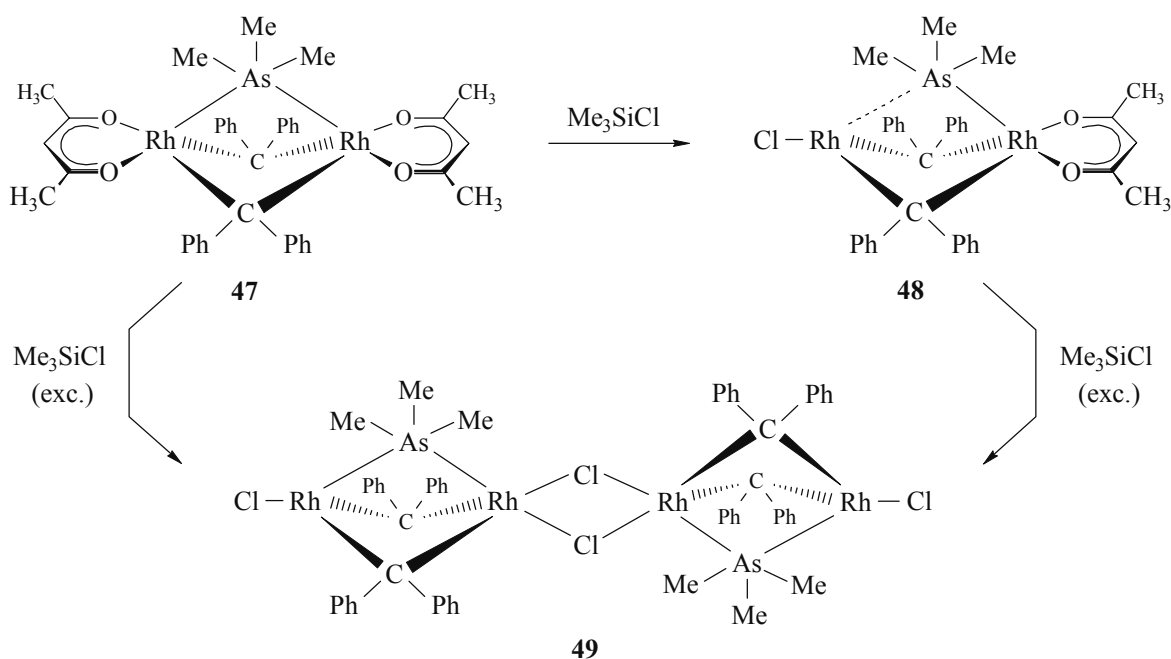
Der Vorteil bei Verwendung des Arsan Komplexes **47** gegenüber dem SbiPr₃-Komplex **10** als Edukt zur Substitution des Brückenliganden ist einerseits die hohe Reaktionsgeschwindigkeit

auch bei tiefen Temperaturen, was vermutlich mit der geringeren Sperrigkeit des verbrückenden Liganden zusammenhängt, und andererseits die leichte Aufarbeitung des Reaktionsgemisches – das frei werdende AsMe_3 (Sdp. 52°C)^[36] wird einfach im Vakuum entfernt. Darüber hinaus kann, wenn ein Gleichgewicht vorliegt, durch eine Reaktionsführung bei vermindertem Druck die Reaktion auf die Seite der Produkte verschoben werden. Eine Voraussetzung ist, daß der Siedepunkt des einzuführenden Liganden höher als der von AsMe_3 ist.

3.3 Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$ und $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)\}_2]$

Es war nun von Interesse, auch die Reaktivität des neuartigen Arsan-verbrückten Komplexes in bezug auf die Substitution der acac-Liganden zu untersuchen und zu klären, ob auf diesem Wege weitere Arsankomplexe zugänglich sind.

Um selektiv einen Acetylacetonatoliganden in **47** durch einen Chloroliganden auszutauschen, wird eine Lösung von **47** in Benzol bei Raumtemperatur mit 1.1 Äquivalenten Me_3SiCl umgesetzt und das Reaktionsgemisch 1 h lang gerührt. Nach geeigneter Aufarbeitung kann der zu $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**18**) analoge Arsankomplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$ (**48**) in guter Ausbeute isoliert werden (Gleichung 3-3).



Gleichung 3-3

Die Zusammensetzung des in Pentan kaum, in Diethylether gut und in Benzol sehr gut löslichen Zweikernkomplexes **48** ist elementaranalytisch gesichert. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren stützen den in Gleichung 3-3 gezeichneten Strukturvorschlag. Die Verbindung ist in benzolischer Lösung über mehrere Tage beständig und damit deutlich stabiler als der Eduktkomplex **47**.

Auch der Dichlorokomplex $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)\}_2]$ (**49**) kann analog zum entsprechenden PMe_3 -Komplex $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\}_2]$ (**32**) durch Umsetzung des Bis(acac)- oder des Chloro(acac)-Komplexes mit einem großen Überschuss Me_3SiCl erhalten werden (Gleichung 3-3). Der Komplex **49** fällt dabei allmählich aus der benzolischen Reaktionslösung in Form von rotbraunen Kristallen aus und wird in 91%iger Ausbeute isoliert. Wie die im nachfolgenden Abschnitt diskutierte Kristallstrukturanalyse zeigt, handelt es sich bei der Verbindung um ein Dimer. Da das ^1H -NMR-Spektrum von **49** (in CD_2Cl_2) im Bereich von 193 bis 333 K nicht temperaturabhängig ist, ist anzunehmen, daß unter diesen Bedingungen keine Dissoziation der dimeren Rh_4 - zu den monomeren Rh_2 -Verbindungen eintritt. Das Signal der Methylprotonen des Arsanliganden beobachtet man bei 1.19 ppm und damit im Vergleich zu **48** (0.62 ppm) merklich tieffeldverschoben.

3.4 Kristallstrukturanalyse von $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)\}_2]$

Zur Bestimmung der Struktur des Komplexes **49** wurde von C. D. Brandt eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Geeignete Einkristalle bilden sich nach 5 h durch Umsetzung einer verdünnten Lösung von **47** in Benzol mit einem großen Überschuss Me_3SiCl .

Verbindung **49** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr. 14), $Z = 4$. Die Elementarzelle weist folgende Parameter auf: $a = 19.4838(11)$, $b = 15.2521(9)$, $c = 22.4012(13)$ Å, $\beta = 102.5350(10)^\circ$, $V = 6498.3(7)$ Å³, $d_{\text{ber.}} = 1.440$ g cm⁻³.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich neben zwei Molekülen Benzol jeweils ein halbes Molekül **49A** und **49B**. Die jeweils zweite Hälfte des Moleküls wird mit Hilfe einer Symmetrieoperation erzeugt. Die beiden Moleküle unterscheiden sich nur geringfügig voneinander (Tabelle 3-1 und 3-2), so daß in Abbildung 3-1 lediglich **49A** dargestellt ist.

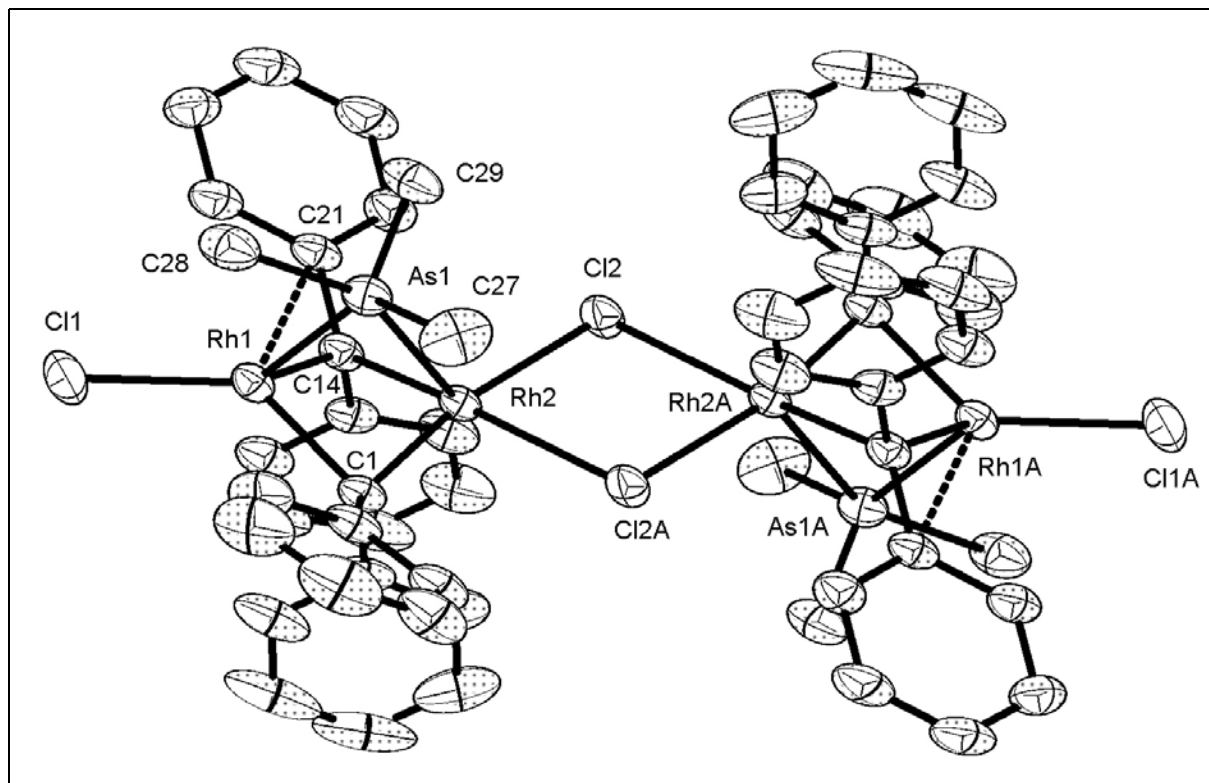


Abbildung 3-1 Molekülstruktur von $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)\}_2]$ (**49A**) im Kristall

Tabelle 3-1: Ausgewählte Abstände (Å) der Komplexe **49A** und **49B**:

	49A	49B		49A	49B
Rh1-Rh2	2.8407(3)	2.7591(3)	Rh2-C1	1.862(3)	1.803(3)
Rh1-As1	2.5475(4)	2.4710(4)	Rh2-C14	2.157(3)	2.176(3)
Rh2-As1	2.6731(4)	2.7152(4)	Rh2-Cl2	2.3667(7)	2.3431(7)
Rh1-C1	2.129(3)	2.186(3)	Rh2-Cl2A	2.6986(7)	2.6954(7)
Rh1-C14	1.934(3)	1.888(3)	As1-C27	1.970(3)	1.933(3)
Rh1-C21	2.559(3)	2.568(3)	As1-C28	2.228(3)	2.256(3)
Rh1-Cl1	2.5589(8)	2.4975(8)	As1-C29	1.695(3)	1.690(3)

Die Zahlen in Klammern stellen jeweils die abgeschätzte Standardabweichung der letzten signifikanten Ziffern dar.

Tabelle 3-2: Ausgewählte Bindungswinkel (Grad) der Verbindung **49**:

	49A	49B
Rh1-As1-Rh2	65.881(10)	64.080(10)
As1-Rh1-Rh2	59.187(9)	62.263(10)
As1-Rh2-Rh1	54.933(9)	53.657(9)
Rh1-C1-Rh2	90.53(10)	86.95(11)
Rh1-C14-Rh2	87.78(10)	85.21(10)
C1-Rh1-C14	77.91(10)	80.05(11)
C1-Rh2-C14	78.73(10)	82.16(11)
Rh1-Rh2-Cl2	141.653(18)	146.39(2)
C1-Rh2-Cl2	168.26(9)	153.99(9)
C14-Rh2-Cl2A	163.93(8)	173.73(8)
C11-Rh1-Rh2	171.03(2)	174.00(2)
Cl2A-Rh2-Cl2	67.18(2)	69.51(2)
Rh2A-Cl2-Rh2	112.82(2)	110.49(2)

Die Zahlen in Klammern stellen jeweils die abgeschätzte Standardabweichung der letzten signifikanten Ziffern dar.

Wie die Abbildung 3-1 zeigt, liegt die Verbindung **49** wie auch der analoge PMe_3 -Komplex **32** im Kristall als dimere Einheit vor, die im Mittelpunkt des $\{\text{RhCl}_2\text{Rh}\}$ -Vierrings ein Symmetriezentrum besitzt.^[*]

Die wichtigsten Strukturmerkmale sind die Rh-As-Bindungslängen von 2.5475(4) und 2.6731(4) Å (**49A**) bzw. 2.4710(4) und 2.7152(4) Å (**49B**). Im Gegensatz zu **32** und zu allen anderen strukturell untersuchten Komplexen mit verbrückenden Phosphan- oder Stibanliganden ist der verbrückende Ligand näher zum niederkoordinierten Rhodiumzentrum orientiert. Bemerkenswert sind auch die unterschiedlich großen As-C-Bindungsabstände im Arsanliganden. Während die P-C-Abstände in den Komplexen **18**, **21** und **32** zwischen 1.79 und 1.84 Å variieren und auch die As-C-Bindungsabstände in allen bisher kristallstrukturanalytisch untersuchten AsMe_3 -Komplexen mit terminalen AsMe_3 -Liganden

[*] Wie das vorläufige Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2\{\mu\text{-Sb}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\}]$ (**4**) zeigt, liegt der Stibankomplex im Kristall ebenfalls dimer vor.^[37]

im Bereich zwischen 1.80 - 2.07 Å liegen, unterscheiden sich die As-C-Abstände in **49** um mehr als 0.5 Å.^[38]

Ferner sind einige außergewöhnliche Gegebenheiten im Molekülgrundgerüst $\{[\text{ClRh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2]\}$ festzustellen. Neben einem ungewöhnlich großen Rh1-Rh2-Abstand [**49A**: 2.8407(3) Å, **49B**: 2.7591(3)], welcher den doppelten Wert des Atomradius des Rhodiums übertrifft,^[39] unterscheiden sich die Bindungsabstände Rh1-C1 und Rh1-C14 deutlich voneinander. Das gleiche gilt auch für die Abstände der Carbenkohlenstoffatome und der verbrückenden Chloratome zu Rh2. Es existiert deshalb keine Spiegelebene entlang der Molekülachse wie im Falle des Komplexes **32**. Der Grund für die Verzerrung des Moleküls könnte eine Wechselwirkung zwischen C21 und Rh1 sein, worauf der relativ kurze Abstand Rh1-C21 von 2.559(3) (**49A**) bzw. 2.568(3) Å (**49B**) hindeutet. Einen ähnlich nahen Rh-C-Kontakt findet man auch im Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$,^[14] dessen Struktur einige Gemeinsamkeiten mit **49A/B** aufweist. Dazu zählen ungleich koordinierte Carbenliganden, ein relativ langer Rh-Rh-Abstand (2.68 Å) und ein vergleichsweise großer Rh-Cl-Abstand (2.48 Å).

Vergleicht man den terminalen Rh-Cl-Abstand in **49A/B** [2.5589(8) Å, 2.4975(8) Å] mit den terminalen Rh-Cl-Bindungsabständen in den Komplexen $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (2.30 Å), $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (2.31), $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\}_2]$ (2.31 Å) so ist eine deutliche Verlängerung festzustellen. Wechselwirkungen des terminalen Chloroliganden in **49** zu den Benzol- oder zu Nachbarmolekülen sind nicht zu erkennen. Die vermutlich vorhandene Wechselwirkung des *ipso*-C-Atoms eines Phenylrings mit einem Rhodiumatom, die in den Komplexen **18** und **32** erheblich geringer sein sollte (Rh-C_{*ipso*}-Abstände > 2.87 Å) könnte daher auch der Grund für die Dehnung der terminalen Rh-Cl-Bindung in **49** sein.

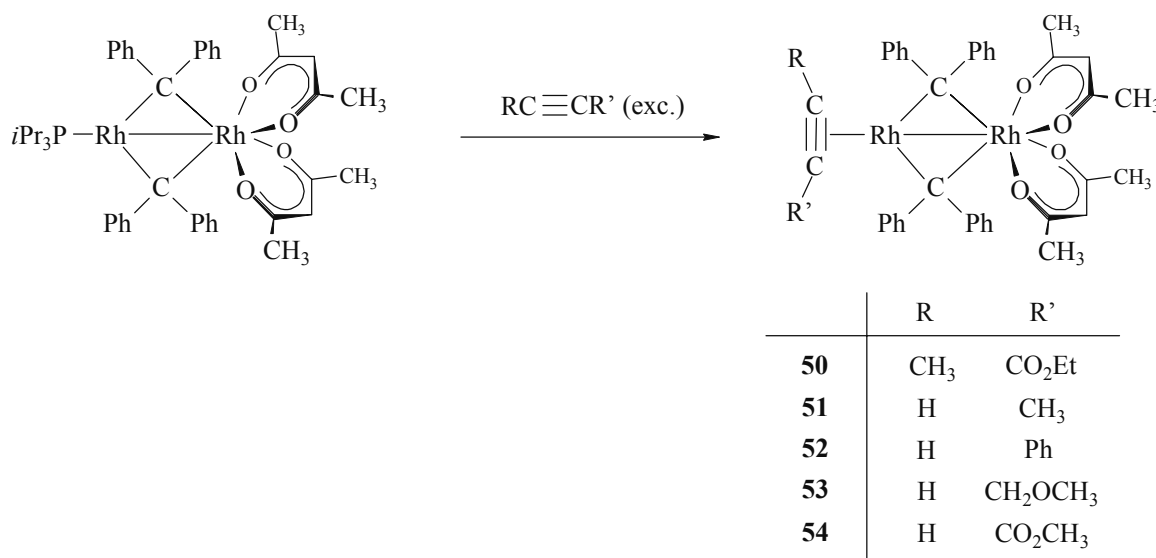
4 DARSTELLUNG GEMISCHTVALENTER RHODIUMKOMPLEXE MIT TERMINAL KOORDINIERTEM ALKINLIGANDEN - RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON $[(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3)\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$

C-C-Kupplungsreaktionen von Alkinen mit Alkyldengruppen in zweikernigen Komplexen sind von hohem Interesse, da man sich von deren Untersuchung erhofft, daß der Alkinligand unter dem Einfluss von zwei Metallzentren eine veränderte Reaktivität aufweisen könnte.^[40] Die hohe Reaktivität von verbrückenden Carbenliganden gegenüber Alkinen wurde erstmals von Knox und Mitarbeitern für Zweikernverbindungen mit der zentralen Einheit $\{\text{M}(\mu\text{-CR}_2)\text{M}\}$ (M = Fe, Ru) beschrieben, wobei Vinylcarben-Komplexe mit dem zentralen Baustein $\{\text{M}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-CR}'\text{-CR}''\text{=CR}_2)\text{M}\}$ erhalten werden.^[41] Ähnliche Insertionsreaktionen wurden auch an Rhodium- und Iridiumkomplexen beobachtet.^[42,43,44]

Vor diesem Hintergrund erschien das Verhalten des zweikernigen Rhodiumkomplexes $[(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ gegenüber Alkinen äußerst interessant. Es sollten neben einem internen Alkin besonders terminale Alkine eingesetzt werden. Dabei wurden Propin und Phenylacetylen als Vertreter der Alkyl- bzw. Arylverbindungen ausgewählt. Als Beispiele für ein elektronenreiches und elektronenarmes Alkin wurden Propargylmethylether bzw. Propiolsäuremethylester verwendet.

Setzt man Lösungen von $[(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ in Diethylether mit jeweils einem Überschuss an 2-Butinsäureethylester, Propin, Phenylacetylen, Propargylmethylether oder Propiolsäuremethylester um, so beobachtet man innerhalb von Stunden bis Tagen eine allmähliche Farbaufhellung der Reaktionslösung von Dunkelrot nach Hellrot. Nach chromatographischer Aufarbeitung und anschließender Umkristallisation erhält man die orangefarbenen Verbindungen **50** – **54**. Wie die im nachfolgenden Abschnitt diskutierte Kristallstrukturanalyse von **53** zeigt, handelt es sich bei der Verbindung um einen Alkincomplex, in welchem das Alkin η^2 -artig an ein Rhodiumzentrum gebunden ist. Durch Vergleich der spektroskopischen Daten der Verbindung **53** mit denen von **50**, **51**, **52** und **54**

können letztere ebenfalls als π -Alkinkomplexe identifiziert werden (Gleichung 4-1). Von den Komplexen **50** – **53** liegen korrekte Elementaranalysen vor; **54** konnte dagegen nicht analysenrein erhalten werden.



Gleichung 4-1

In den ¹H-NMR-Spektren der Komplexe **51** - **54** beobachtet man die Signale der terminalen Alkinwasserstoffatome stark tieffeldverschoben bei 6.91 (**51**) und 7.76 ppm (**52**). Im Fall von **53** und **54** wird die Resonanz von den Signalen der Phenylprotonen überdeckt. Die Resonanzen für das Molekülfragment {Rh(μ -CPh₂)₂Rh(κ^2 -acac)₂} in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren erscheinen für die Komplexe **50** - **54** in den gleichen Bereichen wie für den Eduktkomplex [(iPr₃P)Rh(μ -CPh₂)₂Rh(κ^2 -acac)₂]. Im Unterschied zu letzterem sind jedoch in den Alkinkomplexen aufgrund der durch das Alkin induzierten Asymmetrie die Wasserstoff- und Kohlenstoffkerne nicht mehr magnetisch äquivalent und liefern daher separate Signale. Im IR-Spektrum des Komplexes **50** ist im Gegensatz zu den Verbindungen **51** - **54** die Bande für die C \equiv C-Valenzschwingung zu erkennen. Sie erscheint bei 1869 cm⁻¹ und liegt damit im üblichen Bereich für η^2 -koordinierte Alkine.^[45]

Die Ergebnisse der Umsetzungen von [(iPr₃P)Rh(μ -CPh₂)₂Rh(κ^2 -acac)₂] mit Alkinen überraschen. Zum einen ist es erstaunlich, daß das Phosphan durch den schwächeren Donorliganden Alkin substituiert werden kann. Zum anderen ist die terminale Koordination des Alkins in zweikernigen Übergangsmetallkomplexen ungewöhnlich, da im allgemeinen die verbrückende Koordination stark bevorzugt ist. Ein Beispiel für einen zweikernigen Komplex

mit η^2 -gebundenem Alkin ist die von M. Cowie und Mitarbeitern synthetisierte Verbindung $[\text{Ir}_2(\text{CO})(\eta^2\text{-F}_3\text{C}\equiv\text{CF}_3)(\mu\text{-S})(\mu\text{-CO})(\text{dppm})_2]$.^[45]

Nach der Synthese der Alkinkomplexe lag es nun nahe zu untersuchen, ob eine CC-Kupplungsreaktion des Alkins mit den verbrückenden CPh_2 -Einheiten möglich ist oder ob eventuell eine Umlagerung in die entsprechenden Vinylidenverbindungen stattfinden kann. Um dies zu prüfen, wurden Lösungen der Komplexe **50** – **54** in Benzol acht Stunden lang bei 75°C erhitzt. In keinem Fall konnte eine Reaktion beobachtet werden. Auch bei UV-Bestrahlung sind die Verbindungen inert. Bei Temperaturen über 75°C tritt allmählich die Zersetzung der metallorganischen Verbindungen ein.

Diese Befunde belegen, daß eine Isomerisierung von **50** – **54** unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht möglich ist. Offensichtlich existieren für die Alkinkomplexe keine energetisch günstigen Reaktionspfade für einerseits die Tautomerisierung in die Vinylidenverbindungen und andererseits für die CC-Kupplungsreaktion. Letzteres ist vor allem deshalb bemerkenswert, da Komplexe mit terminal gebundenen Alkinen als Zwischenstufen bei Kupplungsreaktionen von Alkinen mit verbrückenden Carbenliganden postuliert werden.^[43] Eine Erklärung für das unreaktive Verhalten ist die bereits mehrfach diskutierte, außerordentliche Stabilität der Diphenylcarbenbrücken.

Um die aufgrund der spektroskopischen Daten angenommene η^2 -Koordination der Alkinliganden in den Komplexen **50** - **54** zweifelsfrei zu bestätigen, wurde exemplarisch $[(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3)\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (**53**) von K. Ilg strukturanalytisch untersucht. Geeignete Einkristalle bilden sich aus einer übersättigten Lösung von **53** in Benzol. Das Ergebnis der Strukturuntersuchung zeigt Abbildung 4-2. In den Tabellen 4-1 und 4-2 sind ausgewählte Bindungsabstände bzw. -winkel aufgeführt. Verbindung **53** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ (Nr. 14), $Z = 4$. Die Elementarzelle weist folgende Parameter auf: $a = 18.171(2) \text{ \AA}$, $b = 13.1868(12) \text{ \AA}$, $c = 18.7658(19) \text{ \AA}$, $\beta = 101.526(13)^\circ$, $V = 4406.0(8) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{ber.}} = 1.451 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. In der asymmetrischen Einheit wurden neben **53** zwei Moleküle Benzol gefunden. Der π -gebundene Ligand ist lagefehlgeordnet; unter Annahme alternativer Atompositionen konnten zwei unabhängige Positionen für die Atome C80-C83 und O5 gefunden und verfeinert werden, wobei C81 und C81' lediglich isotrop verfeinert wurden (Besetzungszahlen C80-C83/O5:C80'-C83'/O5' = 56:44). Die Verfeinerung sämtlicher Kohlenstoffatome erfolgte unter Angleichung an isotropes Verhalten (ISOR).

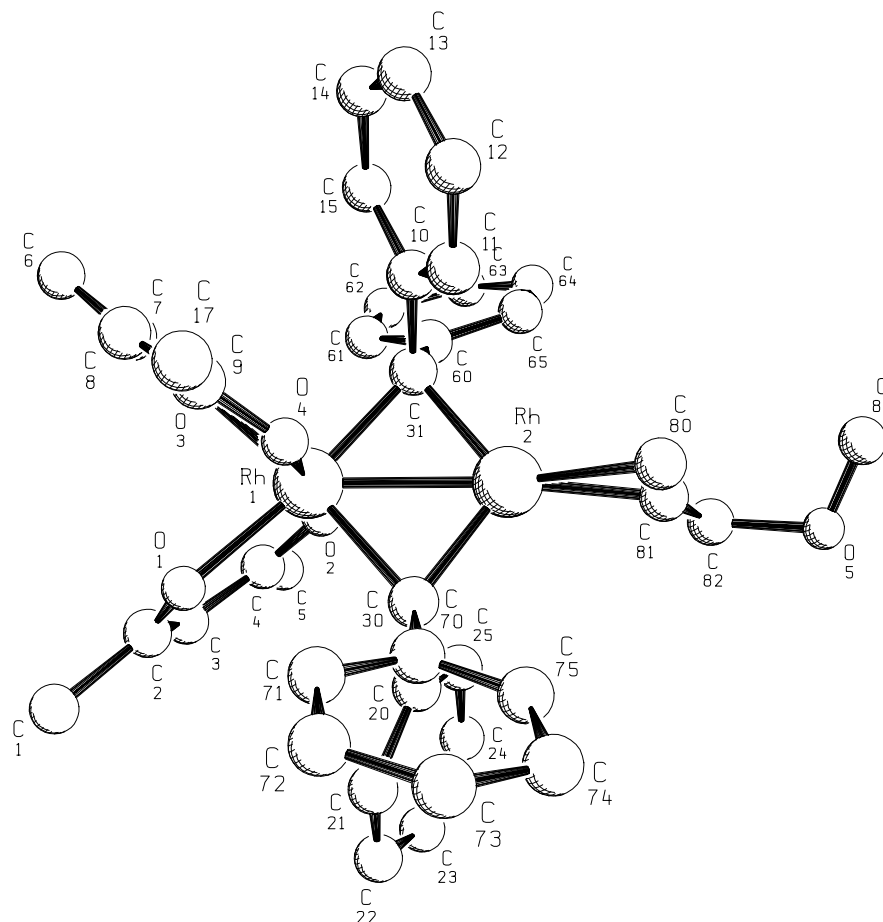


Abbildung 4-2: Molekülstruktur von $[(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3)\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (**53**)

Tabelle 4-1: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) der Verbindung **53**:

Rh1-Rh2	2.6040(11)	Rh1-C30	2.085(11)
C80-C81	1.22(3)	Rh1-C31	2.049(31)
Rh2-C80	2.11(2)	Rh1-O1	2.078(9)
Rh2-C81	2.05(3)	Rh1-O2	1.966(9)
Rh2-C30	1.971(11)	Rh1-O3	2.095(8)
Rh2-C31	1.963(13)	Rh1-O4	2.009(9)

Die Zahlen in Klammern stellen jeweils die abgeschätzte Standardabweichung der letzten signifikanten Ziffern dar.

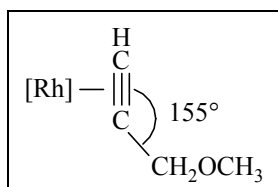
Tabelle 4-2: Ausgewählte Bindungswinkel (Grad) der Verbindung **53**:

Rh2-C30-Rh1	79.8(3)	O4-Rh1-O1	85.3(3)
Rh2-C31-Rh1	80.9(4)	O2-Rh1-O3	85.6(3)
C31-Rh1-C30	96.3(4)	C30-Rh1-O3	172.8(4)
C31-Rh2-C30	103.0(4)	C31-Rh1-O1	173.1(4)
O2-Rh1-O1	93.0(4)	C80-C81-C82	155(3)
O4-Rh1-O3	92.3(3)	C81-Rh2-C80	34.0(9)
O2-Rh1-O4	177.5(2)	C81-Rh2-Rh1	172.3(8)
O1-Rh1-O3	83.4(2)	C80-Rh2-Rh1	152.5(8)

Die Zahlen in Klammern stellen jeweils die abgeschätzte Standardabweichung der letzten signifikanten Ziffern dar.

Wie die Abbildung 4-2 zeigt, sind die Rhodiumzentren oktaedrisch bzw. verzerrt trigonal planar von den beiden verbrückenden Carbenliganden und den vier Sauerstoffatomen der beiden Acetylacetonatoliganden bzw. von den zwei Carbenbrückenliganden und dem Alkinliganden koordiniert. Die Struktur des Molekülfragments $\{\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2\}$ ähnelt stark der Struktur des gleichen Fragments in den bereits kristallstrukturanalytisch untersuchten Komplexen $[(\text{L})_n\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ [$\text{L} = \text{PiPr}_3$ ($n = 1$), CNTBu ($n = 2$)].^[14] So ist der Rh-Rh-Abstand von 2.6040(11) Å fast exakt gleich groß wie in $[(\text{CNTBu})_2\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ [2.6082(8) Å]. Daher ist auch im vorliegenden Fall von bindenden Wechselwirkungen zwischen den beiden Metallzentren auszugehen. Der Alkinligand steht mit einem Winkel von 86(1)° nahezu senkrecht zu der von der Dimetallacyclobutaneinheit aufgespannten Ebene und damit fast parallel zur Achse O2-Rh1-O4.

Der Alkinligand ist, was zu erwarten war, unsymmetrisch an das Metallzentrum koordiniert.

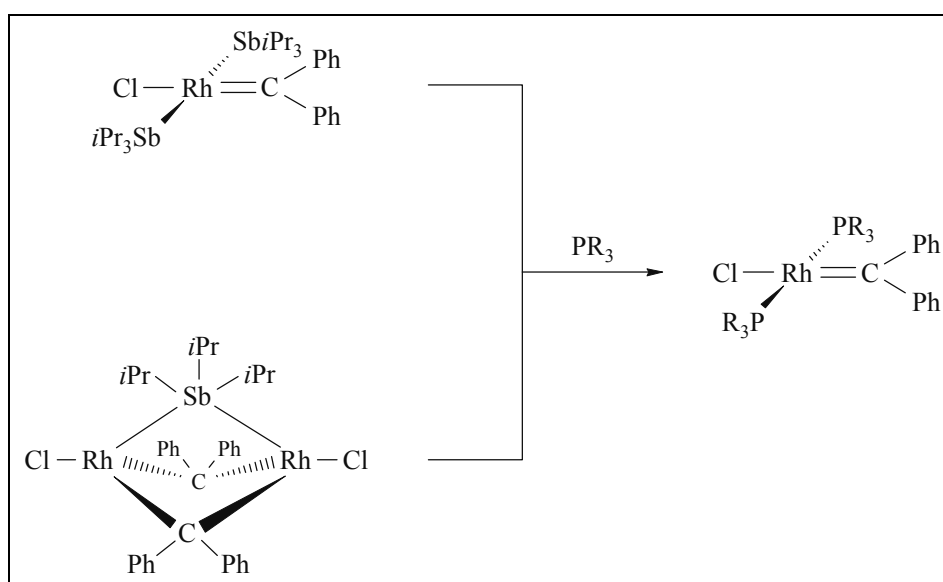
**Abbildung 4-5**

Rahmen (140-168°).^[45]

Der Abstand Rh2-C81 ist allerdings mit 2.05(3) Å nur etwas kleiner als der zu C80 [2.11(2) Å]. Die Bindungslänge C80-C81 [1.22(3) Å] liegt im üblichen Bereich für terminal gebundene Alkine in monomeren Komplexen der Gruppe 9 (1.19 – 1.32 Å).^[45] Auch der Biegewinkel von 155° (Abbildung 4-5) liegt im hierfür üblichen

5 UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT VON [Rh₂Cl₂(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] und *trans*-[RhCl(=CPh₂)(SbiPr₃)₂] GEGENÜBER CHELATPHOSPHANEN

Nachdem im eigenen Arbeitskreis bereits Metallacumulene des Typs *trans*-[RhCl{(=C)_nPh₂}L₂] (L = PR₃; n = 2, 3) synthetisiert wurden, stellte sich Mitte der 90er Jahre die Frage, ob auch analoge Carbenkomplexe des Rhodiums erhältlich sind. Der Schlüssel zum Erfolg war die Variation des Liganden L. So gelingt es, ausgehend von *trans*-[RhCl(C₂H₄)(SbiPr₃)₂] und N₂CPh₂ den quadratisch-planaren Komplex *trans*-[RhCl(=CPh₂)(SbiPr₃)₂] darzustellen.^[13a,17] Die analogen Phosphankomplexe sind durch Substitution von SbiPr₃ gegen PR₃ erhältlich (Schema 5-1). Einen weiteren Zugang zu den Komplexen *trans*-[RhCl(=CPh₂)(PR₃)₂] bietet die Umsetzung des zweikernigen Komplexes [Rh₂Cl₂(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] mit Phosphanen.



Schema 5-1: (PR₃ = PiPr₃, PPhiPr₂, PPh₂iPr, PPh₃, PMePh₂)

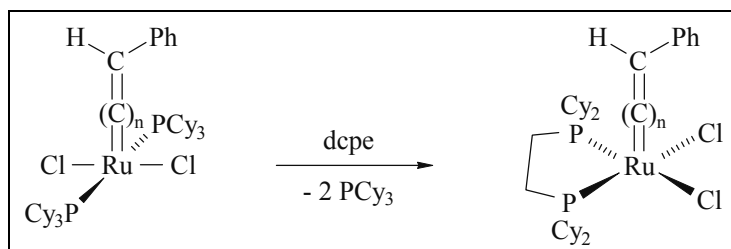
Ein konstantes Strukturmerkmal in allen bisher dargestellten Bis(stiban)- bzw. Bis(phosphan)-Carbenkomplexen des Rhodiums ist die *trans*-ständige Anordnung der Stiban- bzw. Phosphanliganden. Es schien interessant, und eine besondere Herausforderung, einen Komplex des Typs *cis*-[RhCl(=CPh₂)L₂] zu synthetisieren, da zu erwarten war, daß er eine

von den *trans*-Komplexen abweichende Reaktivität beispielsweise gegenüber Ethen aufweisen sollte.

5.1 Umsetzung von *trans*-[RhCl(=CPh₂)(SbiPr₃)₂] mit Bis(phosphanen) – Darstellung von *cis*-[RhCl(κ²-dtbpe)(=CPh₂)]

Ähnlich wie bei den Rhodium(I)- sind bei den Ruthenium(II)-Komplexen des Typs [RuX₂(=C)_nRR'](PR''₃)₂] ebenfalls fast ausschließlich *trans*-konfigurierte Komplexe bekannt. Erst in den letzten Jahren wurden auch mehrere Ruthenium-Komplexe mit *cis*-ständigen Phosphanliganden durch Verwendung von Bis(phosphanen) dargestellt sowie deren Reaktivität untersucht.

Auf diesem Gebiet sind auch im eigenen Arbeitskreis Studien durchgeführt worden, wobei P. González-Herrero und S. Jung unter anderem zeigen konnten, daß in Bis(phosphan)vinyliden- bzw. -carben-Komplexen des Rutheniums sich die Phosphanliganden durch das Chelatphosphan Cy₂PCH₂CH₂PCy₂ (dcpe) substituieren lassen (Schema 5-2).^[46]



Schema 5-2: Reaktion des Grubbs-Carbenkomplexes ($n = 0$) und der entsprechenden Vinylidenverbindung ($n = 1$) mit dcpe

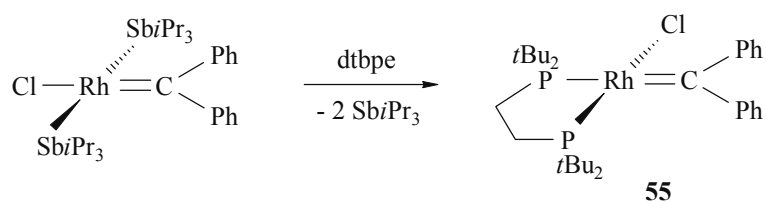
Es schien daher durchaus möglich zu sein, daß auch ein Carbenrhodium-Komplex mit zwei *cis*-ständigen Phosphandonorzentren durch die Koordination eines Chelatphosphans erhalten werden könnte. Als metallorganische Eduktkomplexe wurden *trans*-[RhCl(=CPh₂)(SbiPr₃)₂] und [Rh₂Cl₂(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] ausgewählt, da beide, wie einleitend erwähnt, leicht mit Phosphanen reagieren.^[13,14,18] Zunächst sollte die Reaktivität der Komplexe gegenüber dcpe und dppe untersucht werden.

Setzt man eine Lösung von *trans*-[RhCl(=CPh₂)(SbiPr₃)₂] in Toluol bei -78°C mit jeweils einer äquimolaren Menge dcpe oder dppe um, so beobachtet man einen allmählichen Farbwechsel der Reaktionslösung von Grün nach Braun. Während im Falle von dppe ein

Umsatz von 50% festzustellen ist und dabei selektiv der literaturbekannte Komplex $[\text{Rh}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ ^[47] gebildet wird, reagiert *dcpe* zu einem Produktgemisch, welches neben nicht umgesetztem Edukt und den ebenfalls schon in der Literatur beschriebenen Verbindungen $[\text{Rh}(\text{dcpe})_2]\text{Cl}$ ^[48] und $[\{\text{RhCl}(\text{dcpe})\}_2]$ ^[49] einen Komplex enthält, dessen ³¹P-NMR-Daten mit denen der Zielverbindung *cis*- $[\text{RhCl}(\text{=CPh}_2)(\kappa^2\text{-dcpe})]$ in Einklang stehen $\{\delta = 77.1$ [br dd, $J(\text{RhP}) = 198.3$, $J(\text{PP}) = 28.0$ Hz], 63.8 [br dd, $J(\text{RhP}) = 81.4$, $J(\text{PP}) = 28.0$ Hz]}. Es gelingt jedoch weder durch fraktionierende Kristallisation noch durch chromatographische Methoden, den gewünschten Komplex zu isolieren, da sich dieser bei der Aufarbeitung zersetzt. Setzt man anstatt *trans*- $[\text{RhCl}(\text{=CPh}_2)(\text{SbiPr}_3)_2]$ den zweikernigen Komplex $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ als Edukt ein, so kommt man zum gleichen Ergebnis.

Aufgrund der Ergebnisse mit *dcpe* sollte nun untersucht werden, ob bei der Umsetzung von *trans*- $[\text{RhCl}(\text{=CPh}_2)(\text{SbiPr}_3)_2]$ bzw. $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit einem sterisch noch anspruchsvolleren Bisphosphan nach der Substitution der Stibanliganden Folgereaktionen ausbleiben, die zur Abspaltung des Carbenliganden führen. Die Wahl fiel dabei auf *t*Bu₂PCH₂CH₂*t*Bu₂ (*dtbpe*), dessen Tolman'scher Kegelwinkel aufgrund von strukturanalytischen Daten mit 184° beziffert wird.^[50] Der Ligand hat sich im Vergleich zu sterisch weniger anspruchsvollen Chelatphosphanen in bestimmten Systemen zur Stabilisierung von reaktiven Spezies als sehr vorteilhaft erwiesen, wie z. B. Arbeiten von K.-R. Pörschke^[51] am Nickel und von K. G. Caulton^[52] und P. Hofmann^[53] am Ruthenium zeigen.

Während bei der Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit einem Überschuss *dtbpe* selbst nach Stunden keine Reaktion stattfindet, beobachtet man bereits beim Versetzen einer benzolischen Lösung von *trans*- $[\text{RhCl}(\text{=CPh}_2)(\text{SbiPr}_3)_2]$ mit 1.6 Äquivalenten *dtbpe* einen spontanen Farbwechsel der Reaktionslösung von Dunkelgrün nach Braun. Nach geeigneter Aufarbeitung isoliert man *cis*- $[\text{RhCl}(\text{=CPh}_2)(\kappa^2\text{-dtbpe})]$ (**55**) in Form eines hellbraunen Feststoffs (Gleichung 5-1). Die in 93%iger Ausbeute anfallende Verbindung ist schlecht löslich in Pentan, sehr gut dagegen in Benzol oder Dichlormethan.



Gleichung 5-1

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **55** begründet den in Gleichung 5-1 gezeichneten Strukturvorschlag. Es zeigt für die beiden nichtäquivalenten Phosphoratome zwei Signale bei 96.5 und 72.6 ppm, welche durch Rh-P- und P-P-Kopplung jeweils zu Dubletts von Dubletts aufgespalten sind. Die bei tieferem Feld auftretende Resonanz besitzt eine ^{103}Rh - ^{31}P -Kopplungskonstante von 183.1 Hz, welche im üblichen Bereich für einkernige Rhodiumphosphan-Komplexe des Typs *trans*-[RhCl(=CPh₂)(PR₃)₂] liegt. Das Signal bei 72.6 weist dagegen eine ungewöhnlich kleine Kopplung von $J(\text{RhP}) = 81.4$ Hz auf und kann der *trans* zum π -Akzeptorliganden (=CPh₂) ständigen –PtBu₂-Gruppe zugeordnet werden. Das Spektrum ähnelt damit stark den ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe *cis*-[RhCl(CO)(L₂)] (L₂ = dcpe^[48], dppe^[54]).

Den eindeutigen Beweis für die Koordination des Carbenliganden liefert das ^{13}C -NMR-Spektrum, welches bei 355.1 ppm ein Signal mit dem erwarteten Aufspaltungsmuster eines Dubletts von Dubletts von Dubletts aufweist. Dabei ist eine PC-Kopplungen besonders ausgeprägt [$J(\text{PC}) = 95.3$ Hz], die auf die Kopplung des Kohlenstoffkerns mit dem *trans*-ständigen Phosphorkern zurückzuführen ist. Der Wert der $P_{\text{cis}}\text{C}$ -Kopplungskonstante (5.1 Hz) sowie der der RhC-Kopplungskonstante (31.8 Hz) sind mit den entsprechenden Werten der Komplexe *trans*-[RhCl(=CPh₂)(PR₃)₂] vergleichbar.^[17,18]

5.2. Kristallstrukturanalyse von *cis*-[RhCl(κ^2 -dtbpe)(=CPh₂)]

Um die aufgrund der spektroskopischen Daten abgeleitete Molekülstruktur abzusichern und darüber hinaus genauere Informationen über die Geometrie und die Bindungsverhältnisse in **55** zu erhalten, wurde von C. D. Brandt eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Geeignete Einkristalle bilden sich beim langsamen Abkühlen einer gesättigten Lösung von **55** in Toluol auf -25°C.

Das Ergebnis der Strukturuntersuchung ist in Abbildung 5-1 dargestellt. Ausgewählte Daten sind in den Tabellen 5-1 und 5-2 zusammengefaßt. Die Verbindung **55** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c (Nr. 15), $Z = 8$. Die Elementarzelle weist folgende Parameter auf: $a = 28.5222(16)$, $b = 16.4719(9)$, $c = 16.7660(9)$ Å, $\beta = 119.7420(10)^\circ$, $V = 6839.3(6)$ Å³, $d_{\text{ber.}} = 1.300$ g cm⁻³. In der asymmetrischen Einheit befindet sich neben dem Komplex ein halbes Molekül Toluol.

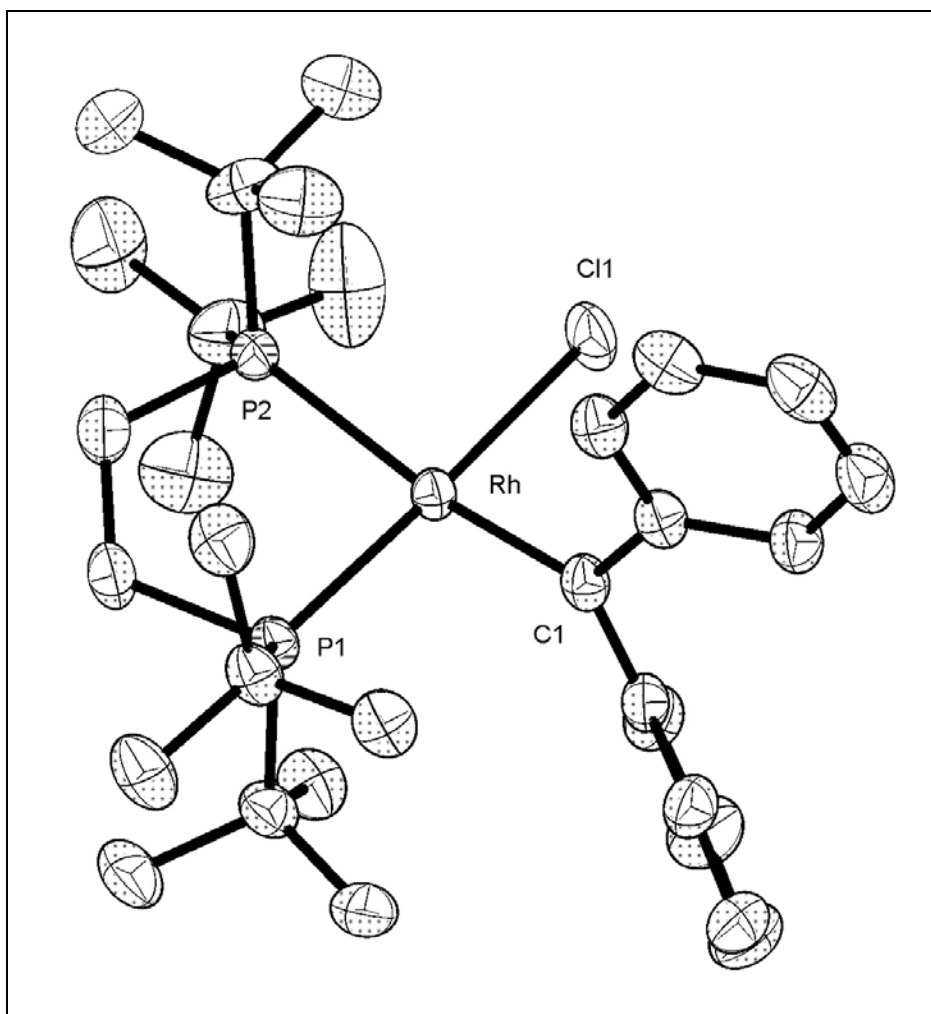


Abbildung 4-1 Molekülstruktur von *cis*-[RhCl(κ^2 -dtbpe)(=CPh₂)] (**55**) im Kristall

Tabelle 4-1: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) der Verbindung **55**:

Rh-C1	1.925(2)	Rh-P1	2.2829(6)
Rh-Cl	2.4118(6)	Rh-P2	2.4306(6)

Die Zahlen in Klammern stellen jeweils die abgeschätzte Standardabweichung der letzten signifikanten Ziffern dar.

Tabelle 4-2: Ausgewählte Bindungswinkel (Grad) der Verbindung **55**:

P1-Rh-P2	86.54(2)	P1-Rh-Cl	173.91(2)
P2-Rh-Cl	89.63(2)	C1-Rh-P2	171.70(8)
Cl-Rh-C1	85.26(7)		
C1-Rh-P1	99.07(7)		

Die Zahlen in Klammern stellen jeweils die abgeschätzte Standardabweichung der letzten signifikanten Ziffern dar.

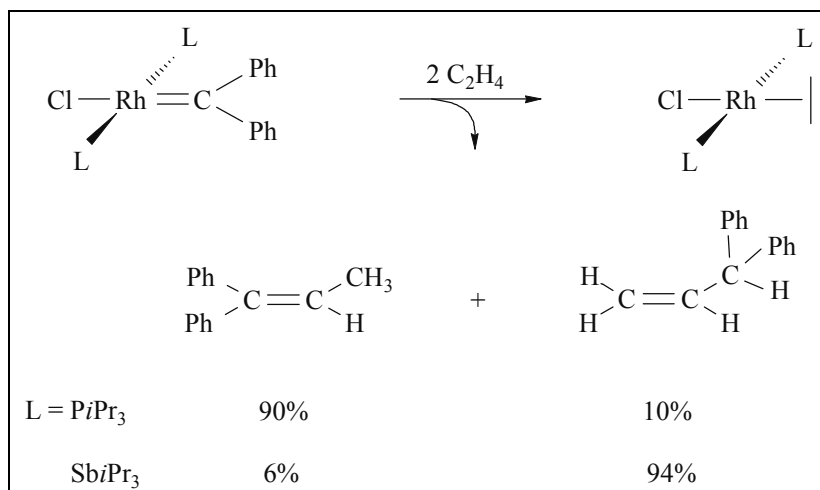
Die Kristallstrukturanalyse zeigt, daß das Metallzentrum verzerrt quadratisch planar koordiniert ist, wobei die beiden Phosphoratome sowie das Chloratom und der Carbenkohlenstoff jeweils *cis* zueinander stehen. Der Winkel P1-Rh1-Cl weicht mit $99.07(7)^\circ$ vermutlich aufgrund der Abstoßung der *tert*-Butyl- und Phenylgruppen erheblich von 90° ab. Die Abweichung des Carbenkohlenstoffatoms bzw. das Chloratoms aus der durch P1, P2 und Rh1 aufgespannten Ebene, ist mit -0.2046 \AA bzw. 0.1979 \AA gering.

Die Abstände und Winkel im Phosphanliganden und der Bisswinkel P1-Rh1-P2 mit $86.54(2)^\circ$ liegen im üblichen Bereich ähnlicher dtbpe-Komplexe.^[52a,53,55]

Vergleicht man die Bindungslängen in *cis*-[RhCl(κ^2 -dtbpe)(=CPh₂)] (**55**) mit den entsprechenden in *trans*-[RhCl(=CPh₂)(PiPr₃)₂], so stellt man eine Verkürzung des Rh-Cl-Bindungsabstands von $2.441(1)$ auf $2.4118(6) \text{ \AA}$ und eine Verlängerung des Rh-C_{Carben}-Bindungsabstands von $1.876(3)$ auf $1.925(2) \text{ \AA}$ fest. Letzteres ist vermutlich auf den Einfluß des *trans*-ständigen Phosphanliganden zurückzuführen, welcher zwar ein starker σ -Donorligand ist, aber im Gegensatz zu Cl keine π -Donoreigenschaft besitzt. Somit resultiert offenbar eine schwächere π -Rückbindung vom Rhodium zum Carbenkohlenstoffatom.

5.3 Reaktivität von *cis*-[RhCl(κ^2 -dtbpe)(=CPh₂)] gegenüber Ethen

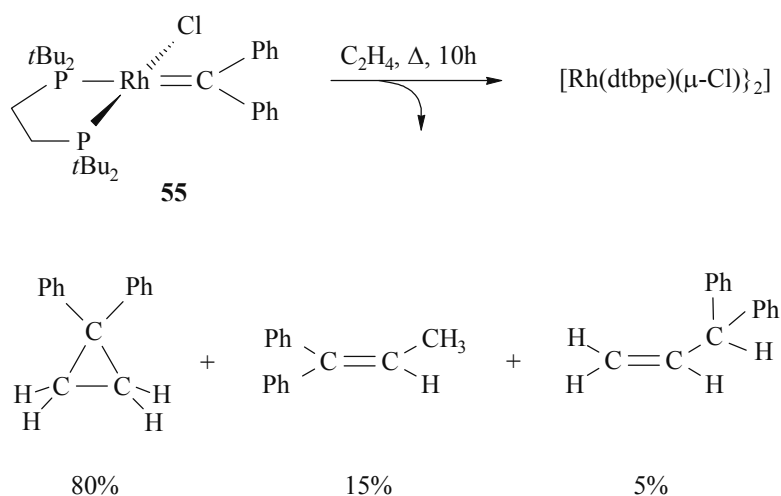
Untersuchungen von P. Schwab und E. Bleuel haben gezeigt, daß es bei der Umsetzung der Carbenverbindungen *trans*-[RhCl(=CPh₂)L₂] (L = PiPr₃, PiPr₂Ph, PiPrPh₂, PPh₃, SbiPr₃) mit Ethen spontan zu C-C-Verknüpfungsreaktionen kommt.^[13a,18a] Dabei findet man auffällige Reaktivitätsunterschiede. Während die Phosphankomplexe hauptsächlich 1.1-Diphenyl-1-propen liefern, wird aus dem [Ph₂C:] -Fragment der Stibanverbindung formal durch Insertion in eine C-H-Bindung des Ethens das isomere Alken 3.3-Diphenyl-1-propen gebildet (Schema 5-3).



Schema 5-3

Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse erschien die Untersuchung der Reaktivität des Komplexes *cis*-[RhCl(=CPh₂)(κ²-dtbpe)] (**55**) mit Ethen äußerst interessant.

Im Unterschied zu den oben erwähnten Umsetzungen, verhält sich **55** bei Raumtemperatur gegenüber Ethen inert. Erst beim Erhitzen einer mit Ethen gesättigten Lösung des Komplexes in Benzol auf 50°C findet allmählich eine Umsetzung statt, die nach 10 h vollständig ist. Die ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren zeigen, daß der Komplex $[\{Rh(dtbpe)(\mu-Cl)\}_2]^{[50]}$ und ein Gemisch organischer Produkte entstanden ist. Letzteres besteht laut GC-MS-spektroskopischer Untersuchung aus 1,1-Diphenylcyclopropan, 1,1-Diphenyl-1-propen und 3.3-Diphenyl-1-propen im Verhältnis von ca. 80:15:5 (Gleichung 5-2).



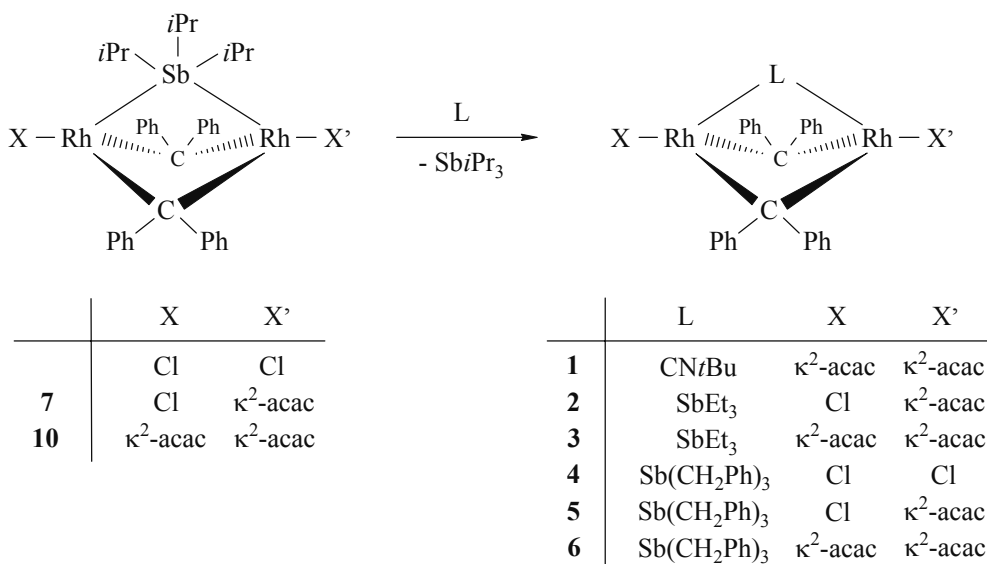
Gleichung 5-2

Aufgrund der Produktverteilung ist im Gegensatz zur Reaktion der Komplexe des Typs *trans*-[RhCl(=CPh₂)L₂] mit Ethen nicht von einer C-C-Verknüpfung am Metallzentrum auszugehen. Unter den Reaktionsbedingungen spaltet sich vermutlich der Carbenligand ab, welcher in freier Form mit Ethen unter Cyclopropanierung reagiert.

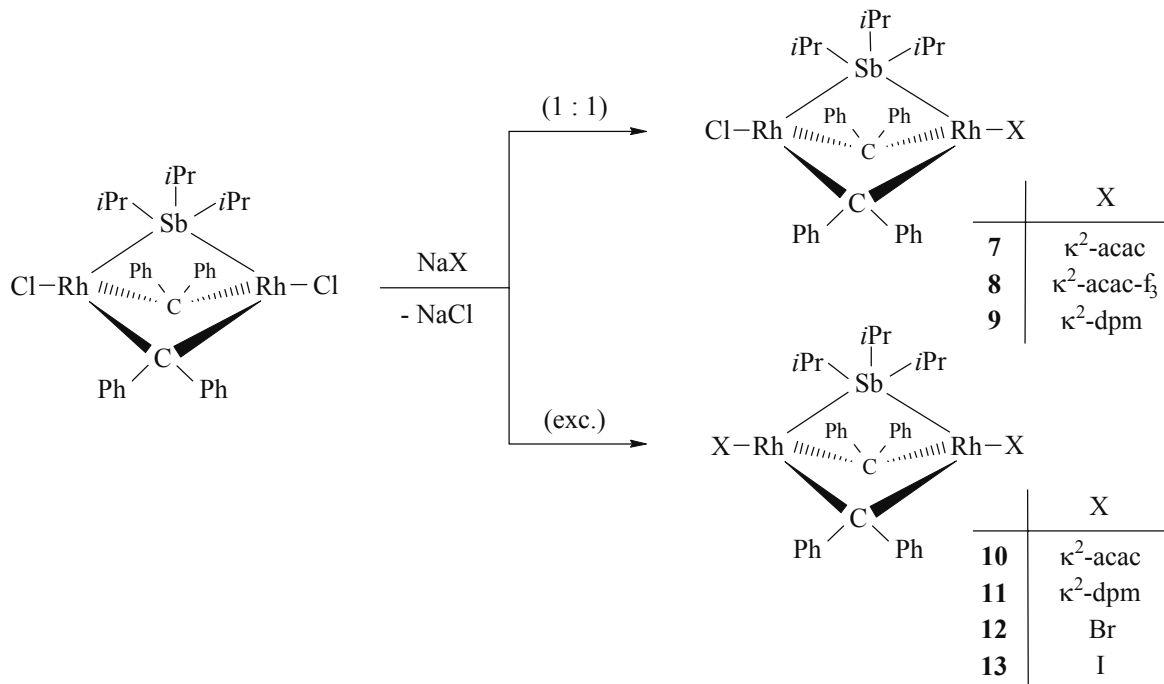
ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, erstmals einen Komplex mit einem verbrückenden Phosphanliganden darzustellen. Dies sollte ausgehend von den zweikernigen Rhodiumkomplexen des Typs $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbR}_3)]$ und geeigneten Phosphanen erreicht werden. Es galt zunächst, eine möglichst große Palette von Stiban-verbrückten Verbindungen zu synthetisieren und ihr chemisches Verhalten im Allgemeinen und im Hinblick auf das gesteckte Ziel insbesondere ihre Reaktivität gegenüber Phosphanen zu studieren.

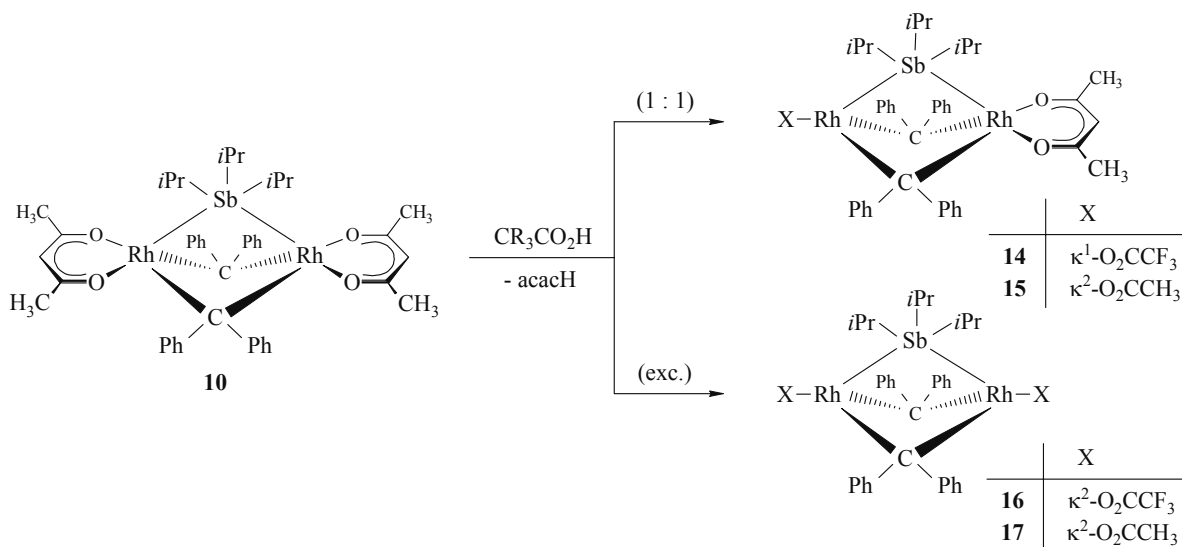
Die im eigenen Arbeitskreis synthetisierten Komplexe $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ ($\text{X}, \text{X}' = \text{Cl}, \kappa^2\text{-acac}$) reagieren mit CNtBu , SbEt_3 oder $\text{Sb}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ unter Substitution des SbiPr_3 -Liganden, wobei die Zweikernstruktur erhalten bleibt.



Die Verbindungen $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ [$\text{X} = \text{Cl}, \text{X}' = \kappa^2\text{-acac}$ (**7**), $\kappa^2\text{-acac-f}_3$ (**8**), $\kappa^2\text{-dpm}$ (**9**); $\text{X} = \text{X}' = \kappa^2\text{-acac}$ (**10**), $\kappa^2\text{-dpm}$ (**11**), Br (**12**), I (**13**)] können ausgehend von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ und $\text{Na}(\text{acac})$, $\text{Na}(\text{acac-f}_3)$, $\text{Na}(\text{dpm})$, NaBr bzw. NaI dargestellt werden. Der Komplex **11** ist nur NMR-spektroskopisch charakterisiert.



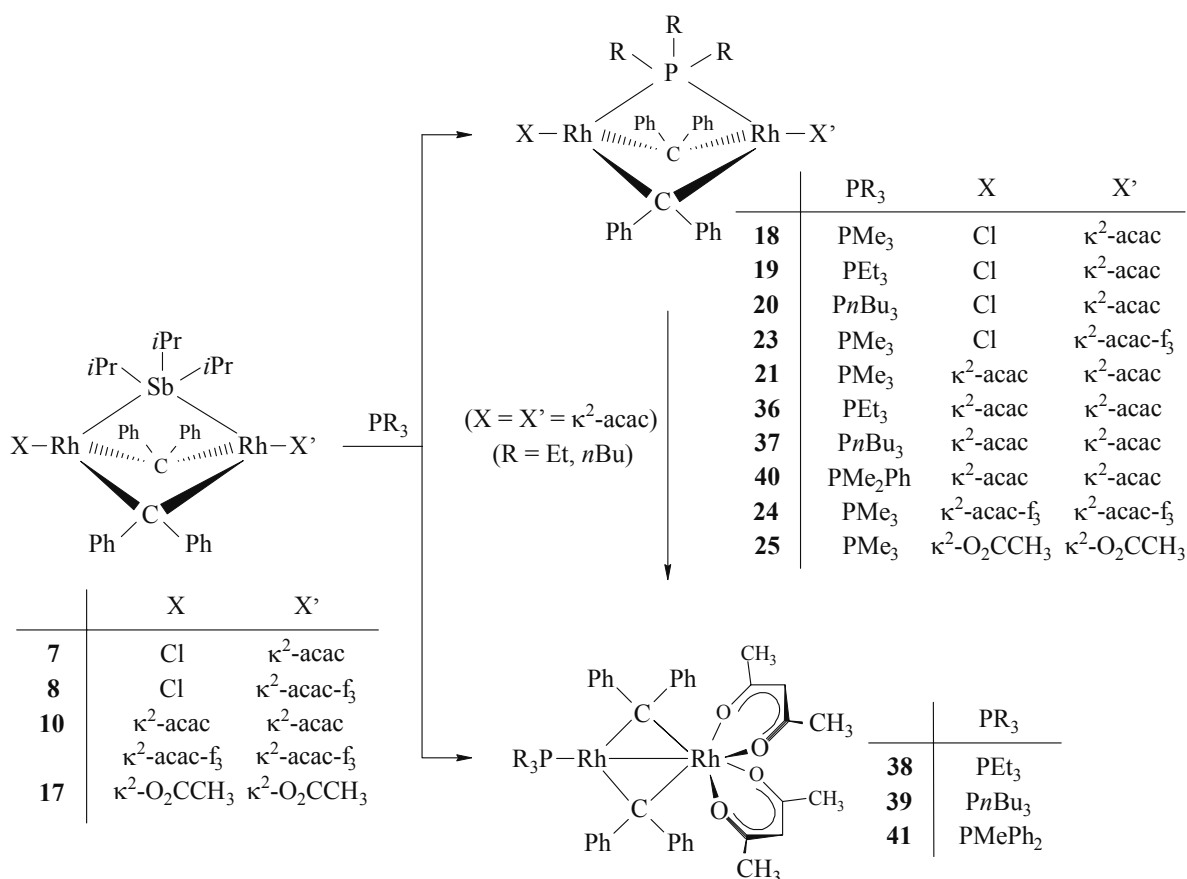
Stiban-verbrückte Carboxylatokomplexe sind durch Umsetzung von **10** mit CR_3COOH ($\text{R} = \text{F}, \text{H}$) erhältlich. Mit äquimolaren Mengen an Säure bilden sich die gemischten Komplexe $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{X}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ [$\text{X} = \kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3$ (**14**), $\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3$ (**15**)]. Setzt man die Säure im Überschuß ein, so gelangt man zu den Bis(carboxylato)-Komplexen $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ [$\text{X} = \kappa^2\text{-O}_2\text{CCF}_3$ (**16**), $\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3$ (**17**)]. Die Struktur der Verbindung **17** ist röntgenographisch belegt.



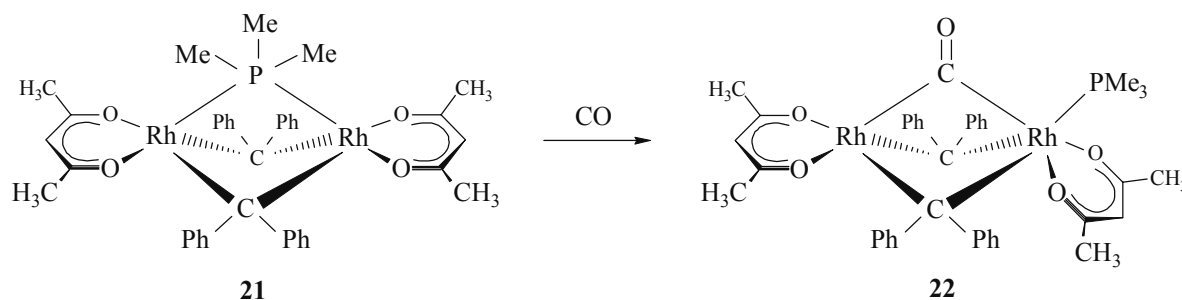
Ausgehend von den Verbindungen des Typs $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$, welche mindestens einen starken Chelatliganden wie acac, acac-f₃ oder Acetat aufweisen, gelingt die

Einführung der sterisch wenig anspruchsvollen Phosphane PMe_3 , PEt_3 und PMe_2Ph in eine semiverbrückende bzw. verbrückende Position. Die Verbindungen **18** und **21** sind kristallstrukturanalytisch charakterisiert.

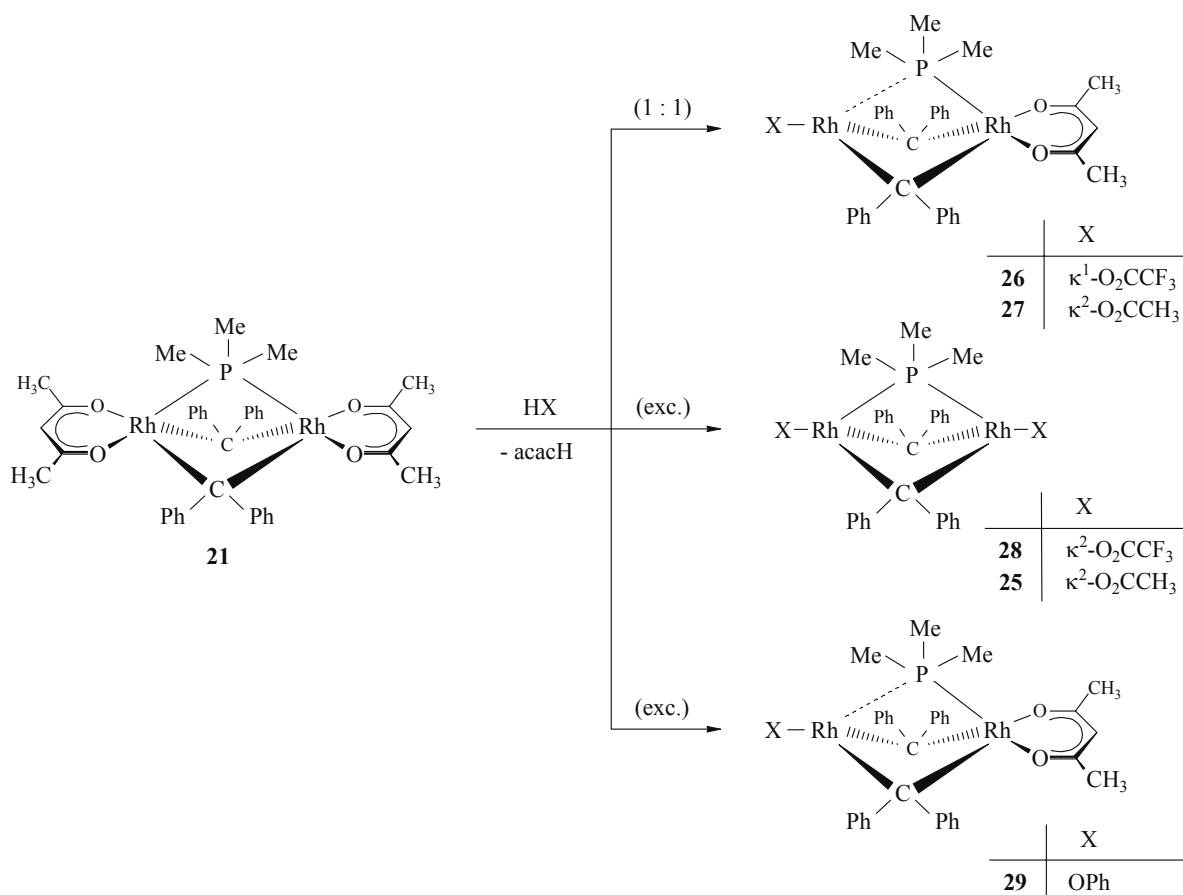
Während die PMe_3 - und PMe_2Ph -Komplexe **21** und **40** in Lösung beständig sind und sich beim Erhitzen zersetzen, lagern sich die Komplexe $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)]$ [$\text{R} = \text{Et}$ (**36**), $n\text{Bu}$ (**37**)] in Lösung nahezu quantitativ in die gemischtvalenten $\text{Rh}^0\text{-Rh}^{\text{II}}$ -Verbindungen $[(\text{R}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ [$\text{R} = \text{Et}$ (**38**), $n\text{Bu}$ (**39**)] um. Der intramolekulare Reaktionsverlauf konnte durch kinetische Messungen bestätigt werden. Bei der Reaktion von **10** mit PMePh_2 entsteht, ohne dass eine Phosphan-verbrückte Zwischenstufe nachweisbar ist, der Komplex $[(\text{MePh}_2\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (**41**).



Bei der Reaktion von **21** mit CO wird der PMe_3 -Ligand aus der verbrückenden auf eine terminale Position verdrängt und es bildet sich der Komplex **22**, der einen verbrückenden Carbonylliganden aufweist.



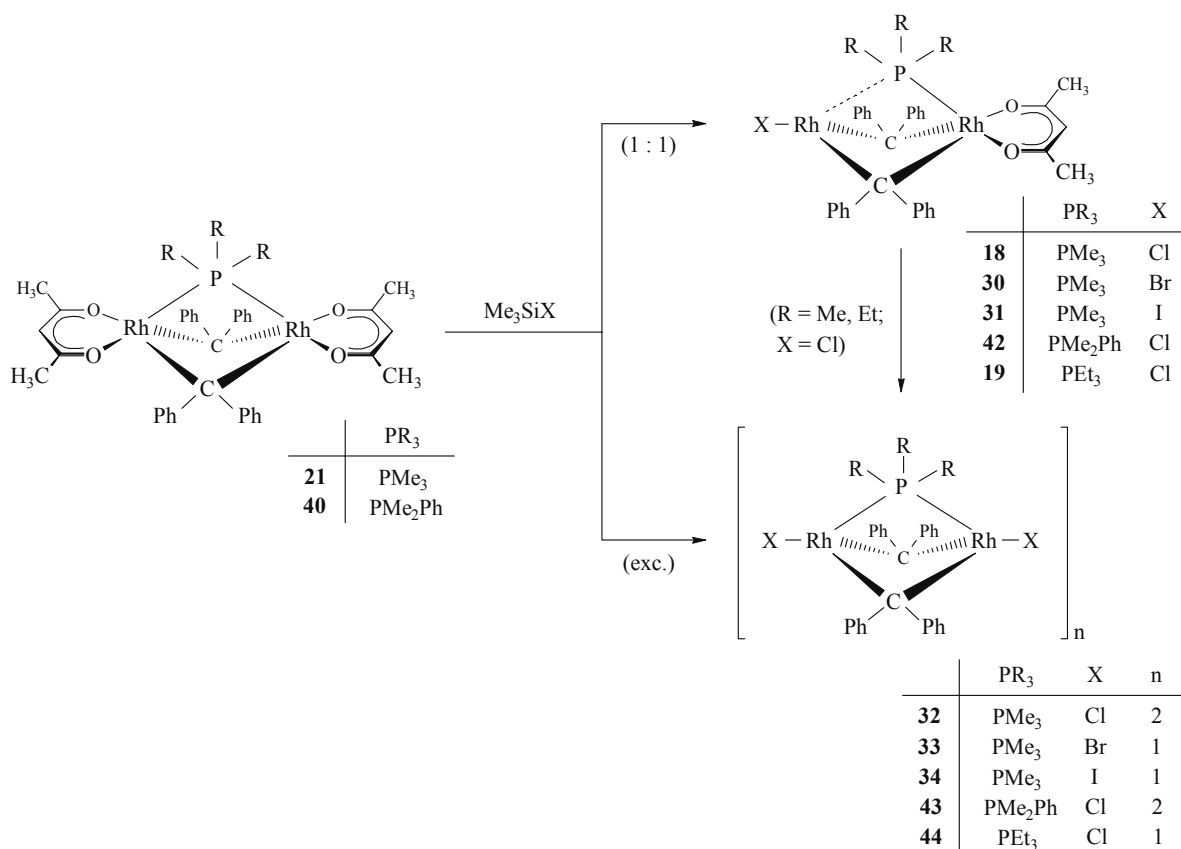
Analog zur Synthese der Stiban-verbrückten Carboxylatokomplexe **14** - **17** können auch die PMe_3 -Komplexe **26** - **28**, die durch Stibansubstitution nicht zugänglich sind, ausgehend von **21** und einer äquimolaren Menge bzw. einem Überschuß CR_3COOH ($\text{R} = \text{F}, \text{H}$) dargestellt werden. Bei der Umsetzung von **21** mit einem Äquivalent Essigsäure erhält man allerdings ein Gemisch, das den Komplex **27** als Hauptprodukt enthält.



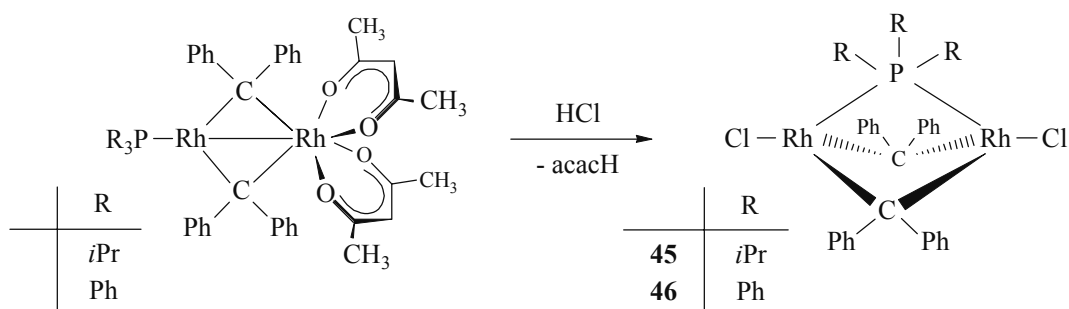
Im Unterschied zur Reaktion von **21** mit CR_3COOH , wird bei der Umsetzung mit einem Überschuß Phenol nur ein acac-Ligand durch Phenolat ersetzt und die Verbindung **29** gebildet.

Bei der Reaktion von **21** mit einem Moläquivalent Me_3SiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) erfolgt selektiv die Substitution eines acac-Liganden durch einen Halogenoliganden. Die Darstellung der

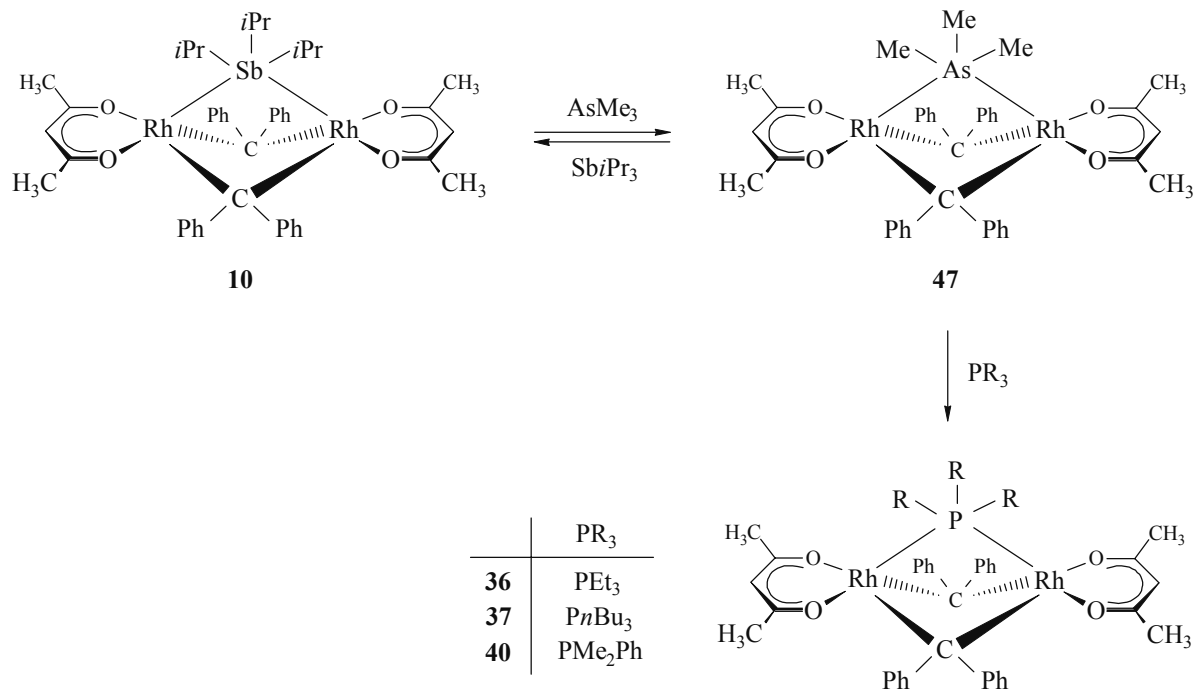
Komplexe $[\{\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\}_n]$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**32**), Br (**33**), I (**34**)] gelingt durch Umsetzung von **21** mit einem großen Überschuß Me_3SiCl bzw. mit 2 Äquivalenten Me_3SiX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$). Während der Dichloro-Komplex **32** im Kristall als dimere Einheit vorliegt besitzt der Diiodo-Komplex **34** eine zweikernige Struktur. Dies konnte kristallstrukturanalytisch belegt werden. Der PMe_2Ph -Komplex **43** ist durch Umsetzung von **40** und der PEt_3 -Komplex **44** durch Umsetzung von **19** mit Me_3SiCl im Überschuß erhältlich.



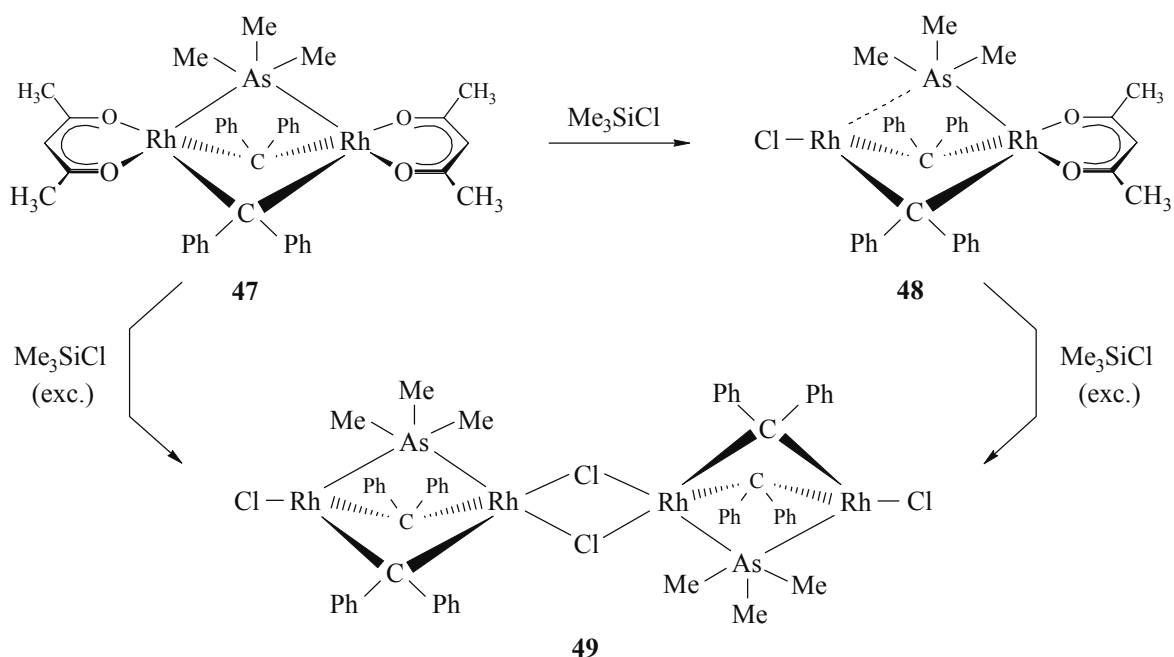
Nicht nur sterisch wenig anspruchsvolle Trialkylphosphanliganden sind in der Lage, zwei Metallzentren zu verbrücken. So erhält man durch Umsetzung der Verbindungen $[(\text{R}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{Ph}$) mit HCl die Phosphan-verbrückten Komplexe $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)]$ [$\text{R} = i\text{Pr}$ (**45**), Ph (**46**)].



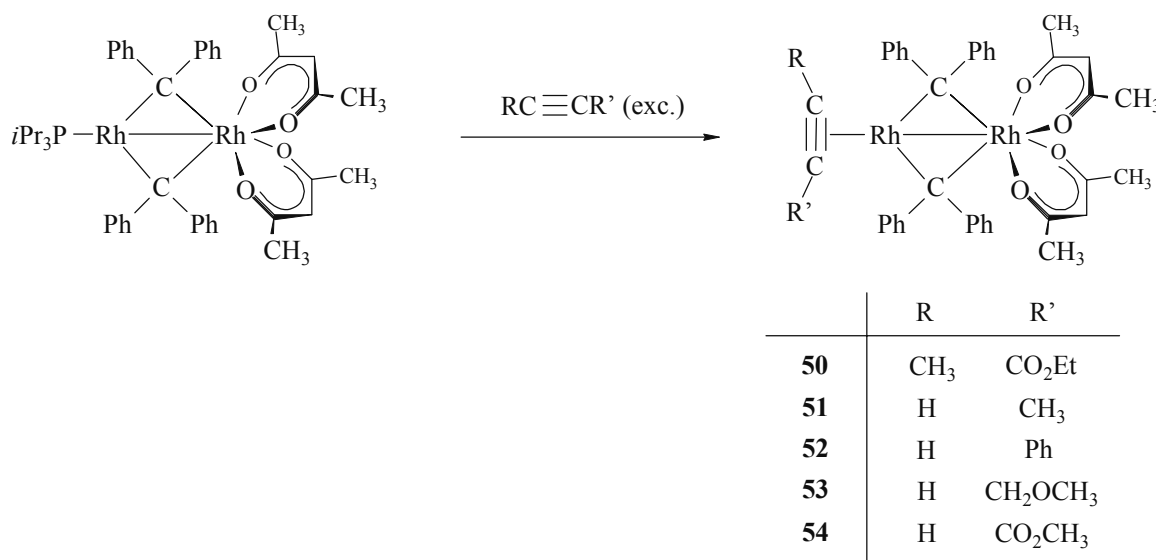
Die Darstellung des ersten Arsan-verbrückten Komplexes $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$ (**47**) gelingt ausgehend von Verbindung **10** und AsMe_3 . Der verbrückende AsMe_3 -Ligand in **47** kann leicht durch SbPr_3 , PET_3 , PnBu_3 oder PMe_2Ph substituiert werden.



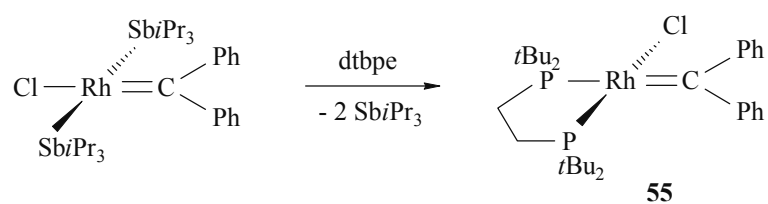
Analog zum PMe_3 -Komplex **21** reagiert **47** mit einem Äquivalent Me_3SiCl zum gemischten Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$ (**48**) und mit einem großen Überschuss Me_3SiCl zum Vierkernkomplex $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)\}_2]$ (**49**). Die Struktur von **49** ist kristallographisch gesichert.



Bemerkenswert ist, dass der Phosphanligand in dem Komplex $[(iPr_3P)Rh(\mu-CPh_2)_2Rh(\kappa^2-acac)_2]$ sowohl durch terminale Alkine als auch durch 2-Butinsäureethylester ersetzt werden kann. Die Struktur der Verbindung **53** ist röntgenographisch belegt. Der Propiolsäuremethylester-Komplex **54** konnte nur NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.



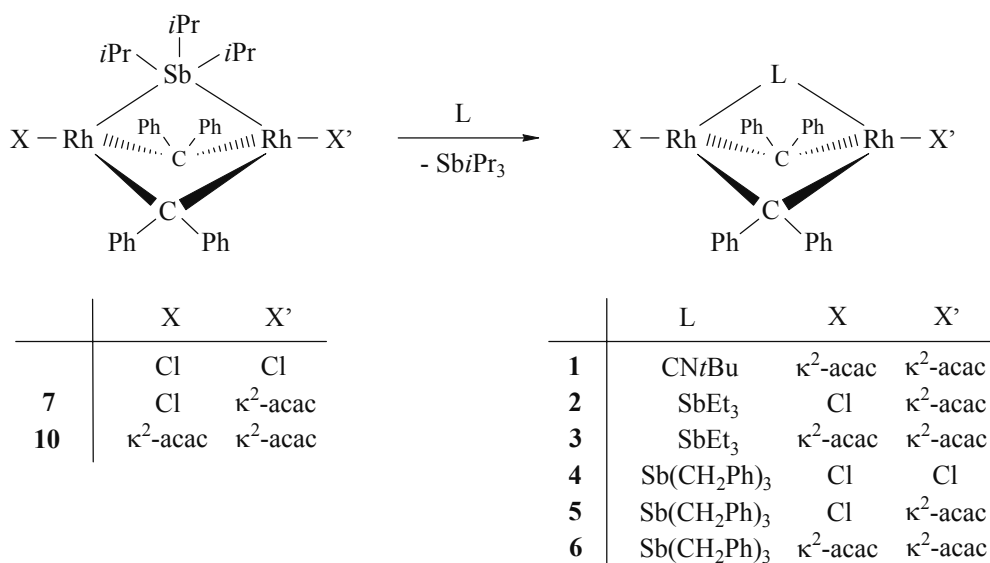
Bei der Umsetzung von $trans-[RhCl(=CPh_2)(SbiPr_3)_2]$ mit $tBu_2PCH_2CH_2PtBu_2$ (dtbpe) entsteht der erste Carbenrhodium-Komplex mit *cis*-ständigen Phosphangruppierungen **55**. Der Aufbau von **55** ist durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.



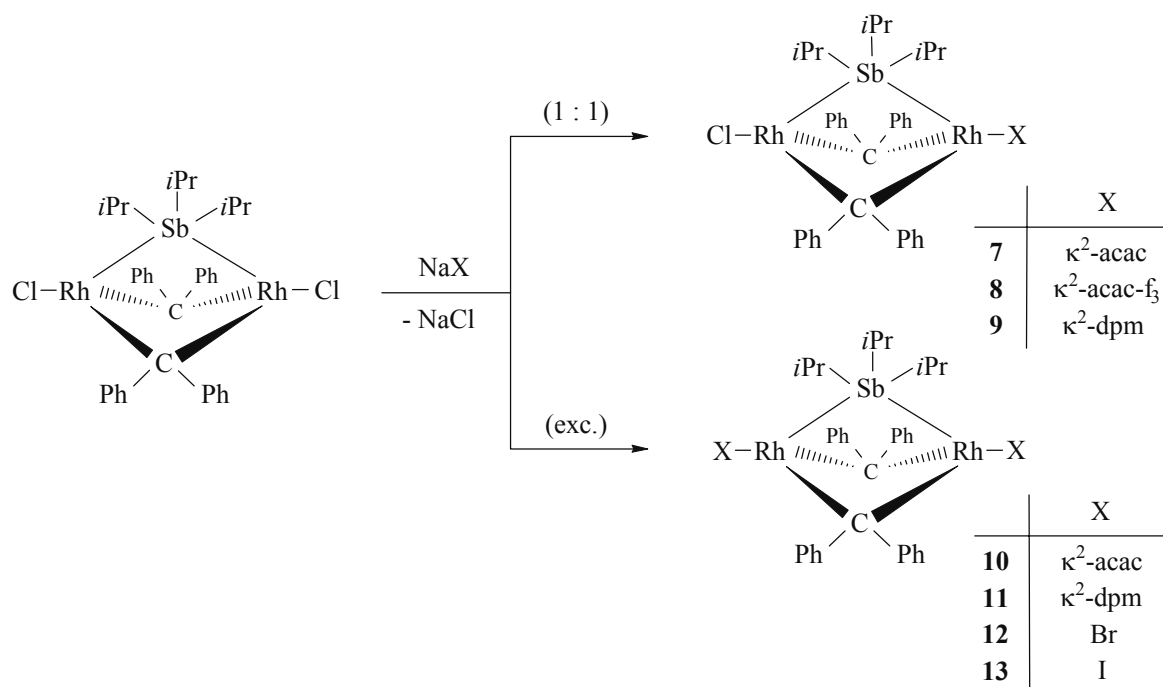
SUMMARY

The aim of this thesis was to prepare for the first time a complex containing a phosphane ligand in a bridging position. This should be achieved starting from dinuclear rhodium complexes of the general composition $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbR}_3)]$ and suitable phosphanes. At first, a series of stibane-bridged compounds should be prepared to investigate their chemical properties and in particular their reactivity towards phosphanes.

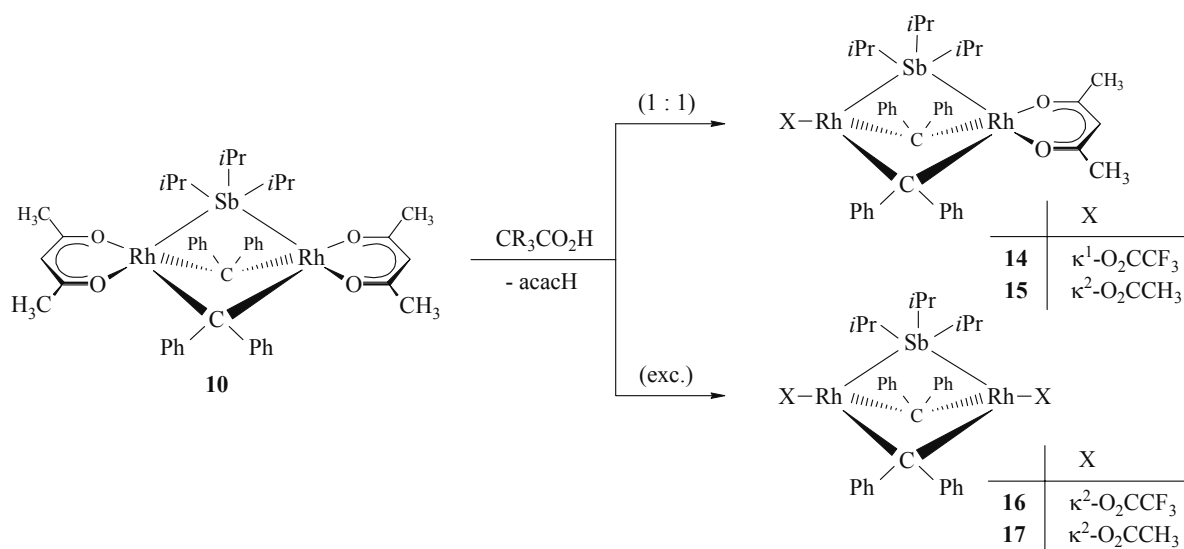
The complexes $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ ($\text{X}, \text{X}' = \text{Cl}, \kappa^2\text{-acac}$), which were previously prepared, react with $\text{CN}t\text{Bu}$, SbEt_3 and $\text{Sb}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ resulting in the substitution of the SbiPr_3 ligand. The dinuclear structure, however, is maintained.



The compounds $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ [$\text{X} = \text{Cl}, \text{X}' = \kappa^2\text{-acac}$ (**7**), $\kappa^2\text{-acac-f}_3$ (**8**), $\kappa^2\text{-dpm}$ (**9**); $\text{X} = \text{X}' = \kappa^2\text{-acac}$ (**10**), $\kappa^2\text{-dpm}$ (**11**), Br (**12**), I (**13**)] were prepared starting from $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ and NaX ($\text{X} = \text{acac}, \text{acac-f}_3, \text{dpm}, \text{Br}, \text{I}$). Complex **11** has been characterized only by NMR spectroscopy.

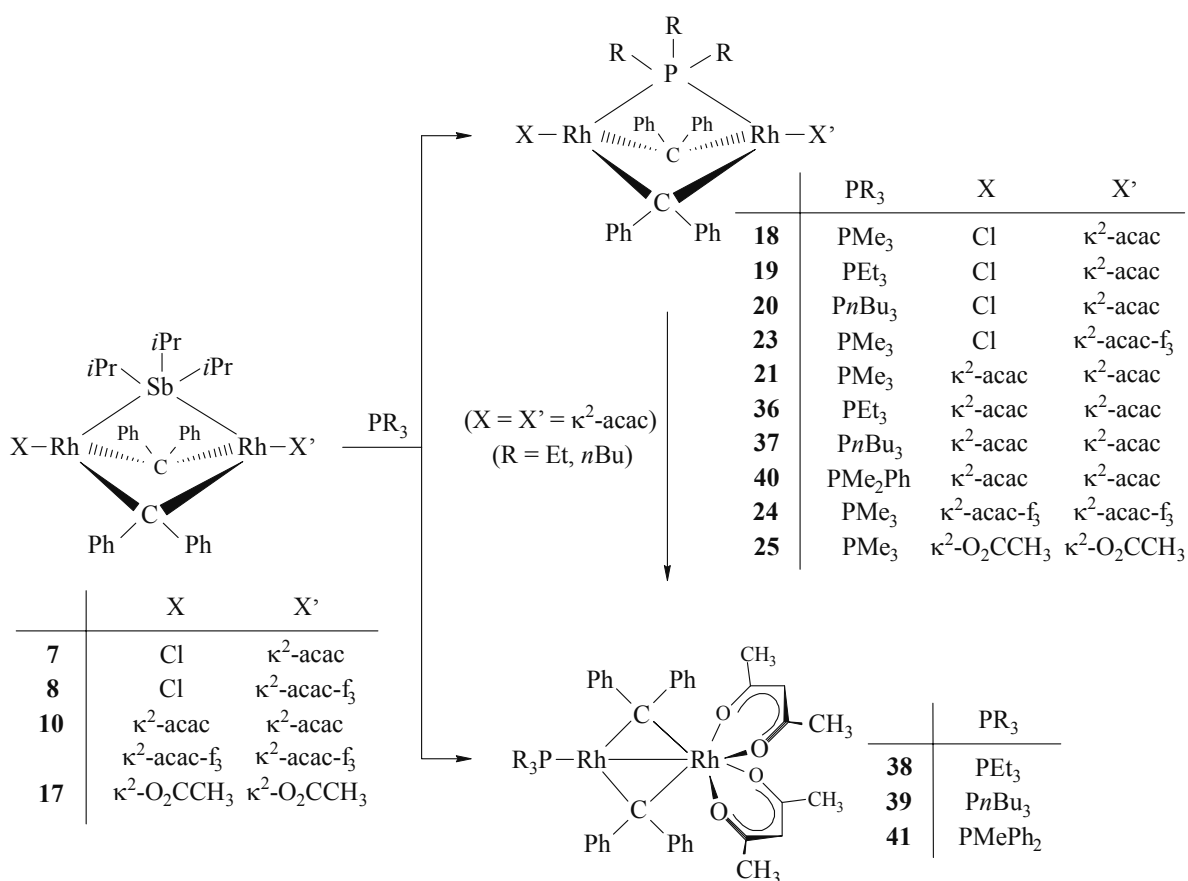


Stibane-bridged complexes containing carboxylato ligands can be obtained from **10** and CR_3COOH ($R = F, H$) as starting materials. With equimolar amounts of acid the mixed complexes $[Rh_2(\kappa^2\text{-acac})X(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ [$X = \kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3$ (**14**), $\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3$ (**15**)] are formed. If an excess of acid is used, the bis(carboxylato) complexes $[Rh_2X_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ [$X = \kappa^2\text{-O}_2\text{CCF}_3$ (**16**), $\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3$ (**17**)] are formed. The molecular structure of **17** was confirmed by a X-ray crystal structure analysis.

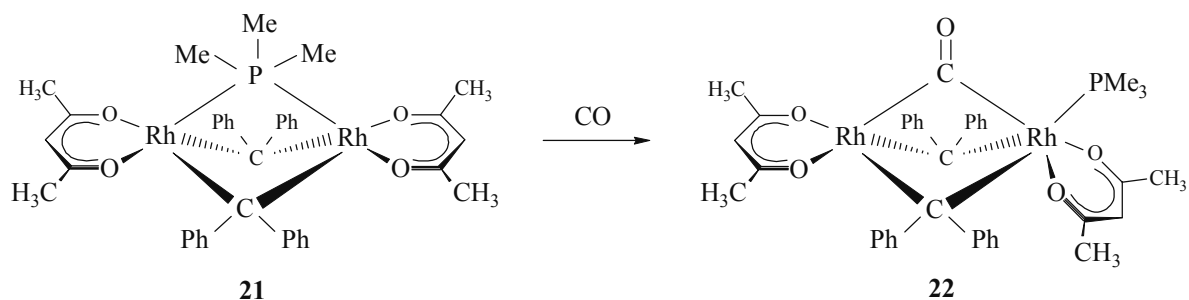


By using compounds of the general composition $[Rh_2XX'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$, which contain at least one strong chelating ligand like acac, acac- f_3 or acetate, the coordination of

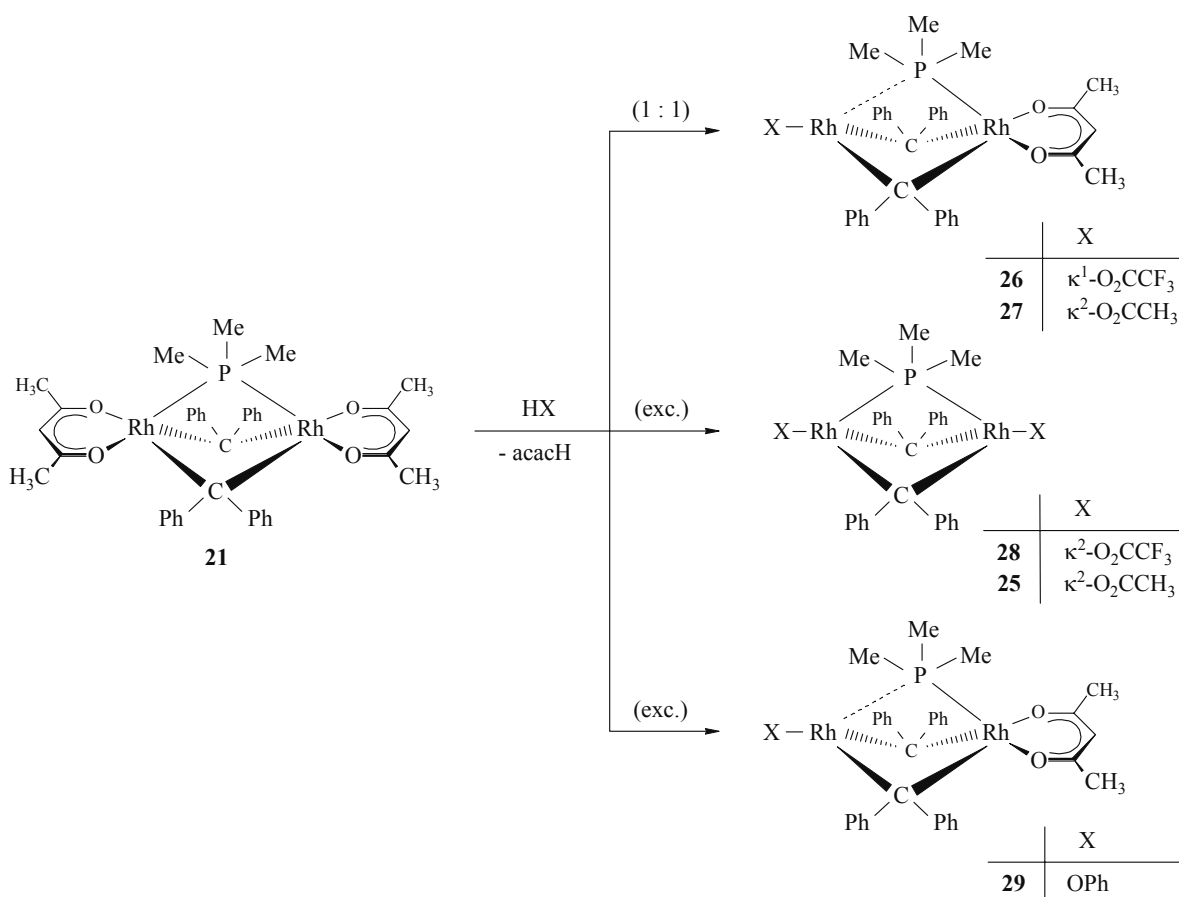
sterically less hindered phosphanes such as PMe_3 , PEt_3 and PMe_2Ph in a semibridging or bridging position is possible. Compounds **18** and **21** were crystallographically characterized. While the PMe_3 and PMe_2Ph complexes **21** and **40** are stable in solution and decompose only at higher temperatures, the complexes $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)]$ [$\text{R} = \text{Et}$ (**36**), $n\text{Bu}$ (**37**)] rearrange in solution nearly quantitatively to form the mixed-valence $\text{Rh}^0\text{-Rh}^{\text{II}}$ -compounds $[(\text{R}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ [$\text{R} = \text{Et}$ (**38**), $n\text{Bu}$ (**39**)]. The intramolecular mechanism of the reaction was confirmed by kinetic measurements. The reaction of **10** with PMePh_2 leads to the formation of the complex $[(\text{MePh}_2\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (**41**). An intermediate with a bridging phosphane unit could not be detected.



By treatment of **21** with CO, the PMe_3 ligand migrates from the bridging to a terminal position and a product containing a bridging carbonyl ligand is formed.



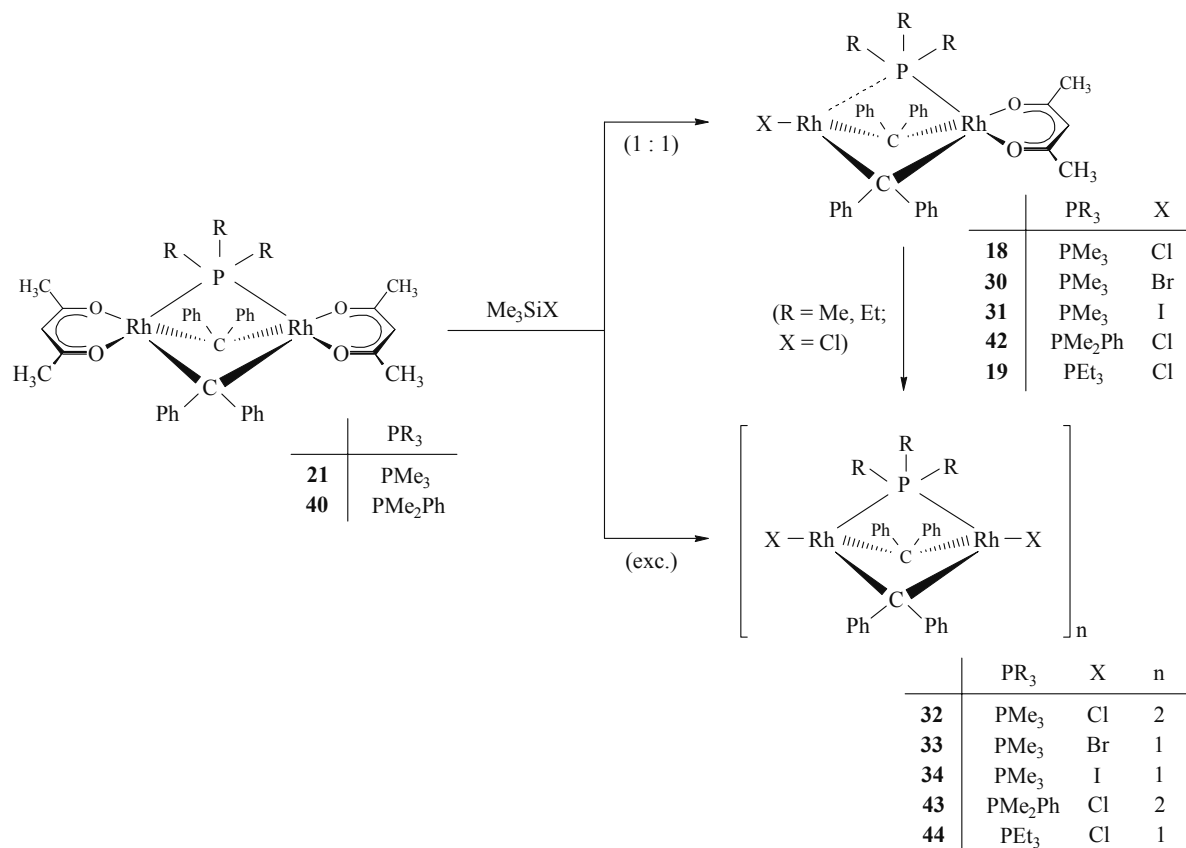
Following the synthesis of the stibane-bridged carboxylato complexes **14** – **17**, the corresponding trimethylphosphane complexes **26** – **28**, which are not accessible by bridge-ligand exchange, can be prepared from **21** and either an equimolar amount or an excess of CR_3COOH ($\text{R} = \text{F}, \text{H}$), respectively. The reaction of **21** with acetic acid in the ratio of 1:1 gives a mixture containing **27** as the major component.



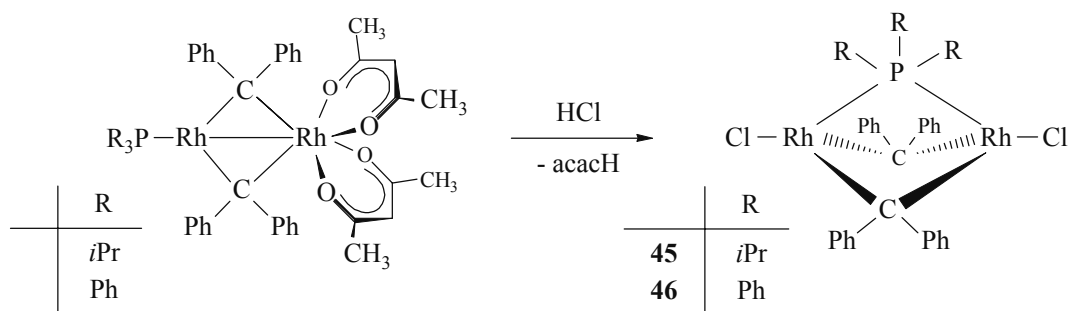
In contrast to the reaction of **21** with CR_3COOH , treatment of **21** with an excess phenol results in the replacement of only one acac ligand and affords the unsymmetrical compound **29**.

The reaction of **21** with Me_3SiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in the molar ratio of 1:1 leads to the substitution of one acac by one halogeno ligand. The preparation of the complexes

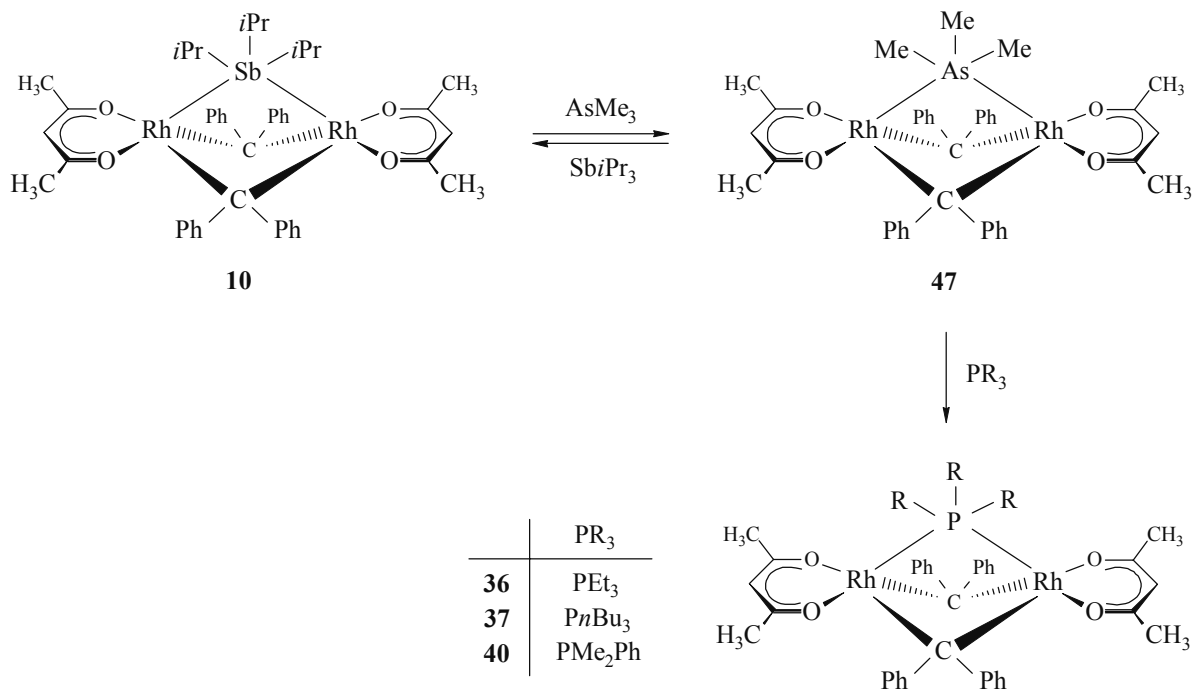
$[\{\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\}_n]$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**32**), Br (**33**), I (**34**)] succeeds if **21** is treated with two equivalents of Me_3SiX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) or with a large excess of Me_3SiCl , respectively. As the X-ray diffraction investigation confirms the dichloro complex **32** is a dimer in the crystal. In contrast to **32** the diiodo complex **34** is a monomer. The phosphane-bridged complexes **43** and **44** can be obtained by treatment of **40** and **19** with an excess of Me_3SiCl .



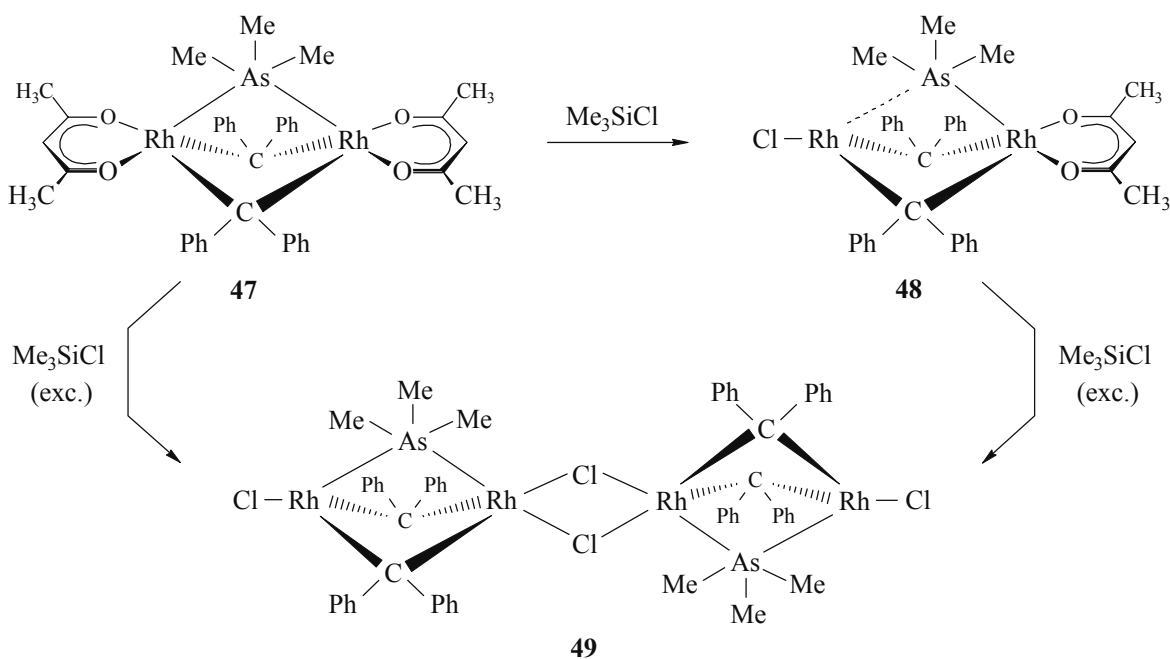
Not only sterically less hindered trialkylphosphane ligands are able to bridge two metal centers. This has been proved by the preparation of the complexes $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)]$ [$\text{R} = i\text{Pr}$ (**45**), Ph (**46**)] from the mixed-valence compounds $[(\text{R}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{Ph}$) and HCl .



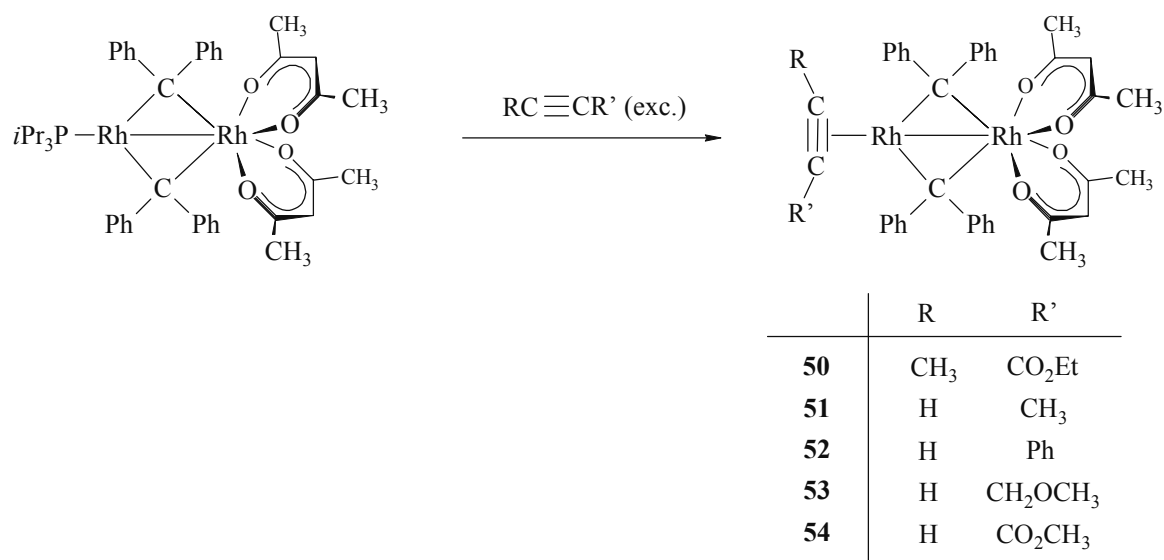
The synthesis of the first arsane-bridged complex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$ (**47**) has been performed using **10** and AsMe_3 as the precursors. The bridging AsMe_3 ligand in **47** is readily displaced by SbiPr_3 , PEt_3 , PnBu_3 or PMe_2Ph .



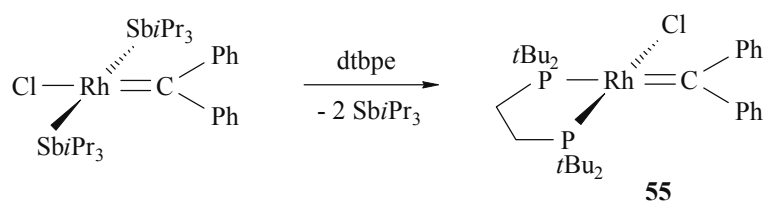
Similarly to the corresponding PMe_3 complex **21**, compound **47** reacts with one equivalent of Me_3SiCl to afford the mixed complex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$ (**48**) in good yield. With a large excess of Me_3SiCl the tetranuclear complex $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)\}_2]$ (**49**) has been obtained, the structure of which was confirmed by a single crystal X-ray diffraction study.



The phosphane ligand in the dinuclear complex $[(iPr_3P)Rh(\mu-CPh_2)_2Rh(\kappa^2-acac)_2]$ can be displaced by terminal alkynes as well as by ethyl 2-butynoate. The molecular structure of **53** was confirmed by an X-ray crystal structure analysis. The methyl propiolate complex **54** was characterized only by NMR spectroscopy.



Treatment of *trans*- $[RhCl(=CPh_2)(SbiPr_3)_2]$ with $tBu_2PCH_2CH_2PtBu_2$ (dtbpe) affords the first carbenerhodium complex with two phosphane groups in *cis* disposition. The structure of **55** was determined crystallographically.



EXPERIMENTALTEIL

ALLGEMEINE ARBEITSTECHNIK

Sämtliche Arbeitsvorgänge wurden in Schlenkrohrtechnik^[56] unter einer Schutzgasatmosphäre von nachgereinigtem Argon (Trocknung mit P₄O₁₀) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden unter Schutzgasatmosphäre getrocknet, gereinigt und aufbewahrt.

Bestrahlungen wurden mit einer fokussierenden Quecksilberdampfampe Phillips HPK 125 W (Quarzkondensator, 10 cm Wasserfilter) durchgeführt.

ANALYTISCHE METHODEN

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durch Verbrennungsanalyse (C, H) 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 Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Enraf-Nonius CAD 4 Vierkreisdiffraktometer mit monochromatischer Mo-K_α-Strahlung (Wellenlänge 71.073 pm) bzw. einem IPDS der Firma Stoe durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Hilfe des Programmpakets „SHELXS-86, Program for Structure Determination“ gelöst,^[57] und mit „SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement“ verfeinert.^[58]

Gaschromatographische Analysen wurden mit einem Hewlett Packard GCD 1801A System mit massenselektivem Detektor (GC-MS-Kopplung) durchgeführt. Zur Identifizierung der

detektierten Verbindungen dienten Vergleiche von Massenspektren mit den Software-Programmen HP G1035A (Wiley 138K Mass Spectral Database **1990**) und HP G1036A (NIST/EPA/NIH Chemical Structure Database **1992**). Die quantitativen Angaben zur Produktverteilung beziehen sich auf gaschromatographisch mittels Flammenionisationsdetektor bestimmte Flächenprozentwerte.

Molekulargewichtsbestimmungen wurden in benzolischer Lösung mit einem Kryoskopiegerät der Firma Knauer, Modell 24.00 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 DRX 300 (^1H : 300 MHz; ^{19}F : 282.4 MHz; ^{13}C : 75.5 MHz)
- Bruker AC 200 (^1H : 200 MHz; ^{19}F : 188.3 MHz; ^{31}P : 81.0 MHz; ^{13}C : 50.3 MHz)

Die Meßtemperatur betrug, wenn nicht anders angegeben, 298 K. Alle im folgenden aufgeführten ^{19}F -NMR-, ^{31}P -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten sind protonenbreitbandentkoppelt. 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 C_6D_6 (7.15 ppm) und CD_2Cl_2 (5.32 ppm) sowie bei ^{13}C -NMR-Spektren die Signale von C_6D_6 (128.0 ppm) und CD_2Cl_2 (53.5 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	Triplett	q	Quartett
sept	Septett	m	Multipllett
br	verbreitertes Signal		

Infrarot-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 1420 Infrared Spectrophotometer bzw. einem Bruker IFS 25 FT-IR-Spectrophotometer vermessen und mit dem Softwareprogramm OPUS 2.5 aufgezeichnet.

Massenspektrometrische Untersuchungen (FAB) wurden an einem Finnigan 90 MAT Spektrometer (Elektronenenergie 70 eV) am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt. Als Matrix wurde ausschließlich (2-Nitrophenyl)octylether verwendet. 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.

AUSGANGSVERBINDUNGEN

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

Die Verbindungen $trans$ -[RhCl(=CPh₂)(SbiPr₃)₂],^[13a,17,18a] [Rh₂Cl₂(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)],^[13] [Rh₂(κ²-acac-f₃)₂(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)],^[14] [Rh₂(κ²-O₂CCF₃)₂(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)],^[14a,c] [(iPr₃P)Rh(μ-CPh₂)₂Rh(κ²-acac)₂],^[14] [(Ph₃P)Rh(μ-CPh₂)₂Rh(κ²-acac)₂],^[14a,c] Tl(acac),^[59] Na(acac),^[60] Na(acac-f₃),^[61] *t*Bu₂PCH₂CH₂P*t*Bu₂,^[51a,62] AsMe₃^[36] wurden entsprechend den Literaturvorschriften dargestellt. Die Synthese von SbiPr₃ wurde in Analogie zu der entsprechenden *n*-Propyl-Verbindung durchgeführt.^[63] Die Darstellung von PiPr₃ erfolgte nach einem Verfahren, das in Anlehnung an eine Patentvorschrift^[64a] im eigenen Arbeitskreis entwickelt wurde. Die genaue Synthesevorschrift ist der Dissertation von A. Höhn zu entnehmen.^[64b]

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CN}t\text{Bu})]$ (**1**)

Eine Lösung von 83 mg (0.08 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**10**) in 40 ml Pentan wird bei -50°C mit 10 μl (0.08 mmol) *tert*-Butylisocyanid versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung 45 min gerührt, wobei man eine allmähliche Farbänderung von Braunrot nach Hellrot beobachtet. Anschließend wird die Lösung im Vakuum vom Solvens befreit und der erhaltene Feststoff aus 5 ml Pentan bei -78°C umkristallisiert. Nach 24 h isoliert man rote Kristalle, die im Vakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 61 mg (89%)

Schmelzpunkt: 166°C (Zers.)

$\text{C}_{41}\text{H}_{43}\text{NO}_4\text{Rh}_2$ (819.6)

Ber. C 60.08 H 5.29 N 1.71

Gef. C 60.37 H 5.16 N 1.80

IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1870$, $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1579$, 1519 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7.70$, 7.17 (je m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.07 (m, 6 H, *meta*-H und *para*-H von C_6H_5), 6.78 (m, 6 H, *meta*-H und *para*-H von C_6H_5), 5.42 (s, 2 H, CH von acac), 1.79 (s, 12 H, CH_3 von acac), 1.16 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$].

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 188.9$ (s, CO von acac), 177.1 [t, $J(\text{RhC}) = 20.9$ Hz, CPh_2], 150.0 , 149.9 (je s, *ipso*-C von C_6H_5), 129.8 , 126.9 , 126.8 , 126.7 , 126.2 , 125.6 (je s, C_6H_5), 101.0 (s, CH von acac), 60.8 [s, $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$], 30.8 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.1 (s, CH_3 von acac). Das Signal für $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$ konnte nicht genau lokalisiert werden.

2. Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**7**) mit $\text{CN}t\text{Bu}$

Eine Lösung von 73 mg (0.08 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**7**) in 10 ml Diethylether wird bei -50°C mit 9 μl (0.08 mmol) $\text{CN}t\text{Bu}$ versetzt. Anschließend wird die

Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine allmähliche Bildung einer roten Feststoffs und ein Farbumschlag der Reaktionslösung von Braunrot nach Hellrot zu beobachten ist. Nach weiteren 30 min Rühren wird die Suspension filtriert. Der Rückstand wird dreimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und kann aufgrund seiner IR-spektroskopischen Daten und einer korrekten Elementaranalyse als $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CN}t\text{Bu})]^{[13]}$ charakterisiert werden. Das Filtrat wird im Vakuum vom Solvens befreit und der erhaltene Rückstand in 5 ml Pentan bei -78°C umkristallisiert. Nach 24 h erhält man rote Kristalle, die durch Vergleich der IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten eindeutig als $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CN}t\text{Bu})]$ (1) identifiziert werden.

3. Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (7) mit CO

Wie unter 2. beschrieben erhält man die Verbindungen $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CO})]_n$ und $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CO})]$ ausgehend von einer Lösung von 98 mg (0.11 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (7) in 10 ml Diethylether, in welche bei -50°C für 15 s Kohlenmonoxid eingeleitet wird. Die Produkte wurden dabei durch Vergleich der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten eindeutig identifiziert.^[13,14]

4. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbEt}_3)]$ (2)

Eine Lösung von 100 mg (0.11 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (7) in 10 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit 26 μl (0.16 mmol) Triethylstiban versetzt und die Reaktionsmischung 1 h gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit und der verbleibende Rückstand mit 5 ml Pentan gewaschen. Man erhält einen hellbraunen Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 90 mg (94%)

Schmelzpunkt: 176°C (Zers.)

$\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{ClO}_2\text{Rh}_2\text{Sb}$ (881.8)

Ber. C 50.40 H 4.80

Gef. C 50.15 H 4.89

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1578, 1517 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 8.23, 7.46$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.01 (m, 4 H, *meta*-H von C_6H_5), 6.88 (m, 2 H, *para*-H von C_6H_5), 6.63 (m, 6 H, *meta*-H und *para*-H von C_6H_5), 5.44 (s, 1 H, CH von acac), 1.92 (s, 6 H, CH_3 von acac), 1.09 [q, $J(\text{HH}) = 7.9 \text{ Hz}$, 6 H, SbCH_2CH_3], 0.74 [t, $J(\text{HH}) = 7.9 \text{ Hz}$, 9 H, SbCH_2CH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 188.8$ (s, CO von acac), 178.4 [dd, $J(\text{RhC}) = 25.4$, $J(\text{Rh}'\text{C}) = 19.6 \text{ Hz}$, CPh_2], 156.5, 153.9 (je s, *ipso*-C von C_6H_5), 127.6, 127.2, 126.6, 126.5, 126.2, 124.8 (je s, C_6H_5), 101.0 [d, $J(\text{RhC}) = 1.5 \text{ Hz}$, CH von acac], 28.1 (s, CH_3 von acac), 10.8 (s, SbCH_2CH_3), 10.2 (s, SbCH_2CH_3).

5. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbEt}_3)]$ (**3**)

Eine Lösung von 165 mg (0.17 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-Sb}i\text{Pr}_3)]$ (**10**) in 15 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit 40 μl (0.25 mmol) Triethylstiban versetzt und die Reaktionsmischung 1 h gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit und der verbleibende Rückstand dreimal mit je 3 ml Pentan gewaschen. Man erhält einen hellbraunen Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 157 mg (99%)

Schmelzpunkt: 116°C (Zers.)

$\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{O}_4\text{Rh}_2\text{Sb}$ (945.4)

Ber. C 53.36 H 5.22

Gef. C 53.32 H 5.24

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1580, 1520 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 8.25, 7.25$, (je m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.18 (m, 4 H, *meta*-H von C_6H_5), 7.06 (m, 2 H, *para*-H von C_6H_5), 6.72 (m, 4 H, *meta*-H von C_6H_5), 6.64 (m, 2 H, *para*-H von C_6H_5), 5.43 (s, 2 H, CH von acac), 1.95 (s, 12 H, CH_3 von acac), 1.24 [q, $J(\text{HH}) = 7.9 \text{ Hz}$, 6 H, SbCH_2CH_3], 0.71 [t, $J(\text{HH}) = 7.9 \text{ Hz}$, 9 H, SbCH_2CH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 188.4$ (s, CO von acac), 177.6 [t, $J(\text{RhC}) = 20.0 \text{ Hz}$, CPh_2], 156.3, 156.2 (je s, *ipso*-C von C_6H_5), 129.3, 126.8, 126.3, 126.2, 125.7, 125.4 (je s, C_6H_5), 100.2 (s, CH von acac), 28.3 (s, CH_3 von acac), 12.3 (s, SbCH_2CH_3), 10.4 (s, SbCH_2CH_3).

MS (FAB, 2-Nitrophenyl-octylether): m/z (I_r) = 944 (5.1, M^+), 736 (100, $M^+ - SbEt_3$), 637 (26.4, $M^+ - SbEt_3 - acac$).

6. Umsetzung von $[Rh_2XX'(\mu-CPh_2)_2(\mu-SbPr_3)]$ mit $SbPh_3$ ($X, X' = Cl, \kappa^2-acac$)

Eine Lösung von 20 mg (0.02 mmol) $[Rh_2Cl_2(\mu-CPh_2)_2(\mu-SbPr_3)]$ in 0.5 ml C_6D_6 wird im NMR-Rohr mit 21 mg (0.06 mmol) $SbPh_3$ versetzt und die Reaktionslösung 1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Weder nach 1 d Stehenlassen bei Raumtemperatur noch nach 5 h Erhitzen bei $60^\circ C$ ist eine Umsetzung festzustellen.

Die analogen Umsetzungen mit $[Rh_2(\kappa^2-acac)Cl(\mu-CPh_2)_2(\mu-SbPr_3)]$ (**7**) und $[Rh_2(\kappa^2-acac)_2(\mu-CPh_2)_2(\mu-SbPr_3)]$ (**10**) führen zum gleichen Ergebnis.

7. Darstellung von $[Rh_2Cl_2(\mu-CPh_2)_2\{\mu-Sb(CH_2Ph)_3\}]$ (**4**)

Eine Lösung von 65 mg (0.08 mol) $[Rh_2Cl_2(\mu-CPh_2)_2(\mu-SbPr_3)]$ in 5 ml Benzol wird mit 90 mg (0.23 mol) $Sb(CH_2Ph)_3$ versetzt, wobei sofort ein Farbumschlag von Rot nach Dunkelrot zu beobachten ist. Die Lösung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei kommt es zu einer allmählichen Bildung eines Feststoffes unter Aufhellung der Reaktionslösung. Anschließend wird die überstehende Lösung abdekantiert und der erhaltene Rückstand zweimal mit je 2 ml Benzol gewaschen. Man erhält einen braunen Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 65 mg (86 %)

Schmelzpunkt: $155^\circ C$ (Zers.)

$C_{47}H_{41}Cl_2Rh_2Sb$ (1004.3)

Ber. C 56.21 H 4.12

Gef. C 56.31 H 4.44

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 8.13 (m, 4 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.33, 6.84 (je m, 25 H, C_6H_5), 6.09 (m, 6 H, *ortho*-H von $SbCH_2C_6H_5$), 3.13 (s, 6 H, $SbCH_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 185.0$ (m, CPh_2), 155.5, 153.3 (je s, *ipso*-C von C_6H_5), 135.5 (s, *ipso*-C von $\text{SbCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 129.7, 128.7, 128.5, 127.7, 127.5, 126.7, 126.4, 126.0, 125.1 (je s, C_6H_5), 30.7 (s, SbCH_2).

8. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2\{\mu\text{-Sb}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\}]$ (5)

Eine Lösung von 47 mg (0.05 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (7) in 5 ml Benzol wird mit 60 mg (0.15 mmol) $\text{Sb}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand zweimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum vom Solvens befreit, der erhaltene braune Feststoff zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 41 mg (75 %)

Schmelzpunkt: 126°C (Zers.)

$\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{ClO}_2\text{Rh}_2\text{Sb}$ (1068.0)

Ber. C 58.48 H 4.53

Gef. C 58.59 H 4.90

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1581, 1521 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 8.44, 7.45$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.15 (m, 4 H, C_6H_5), 6.88 (m, 11 H, C_6H_5), 6.64 (m, 6 H, C_6H_5), 6.22 (m, 6 H, *ortho*-H von $\text{SbCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 5.67 (s, 1 H, CH von acac), 3.00 (s, 6 H, SbCH_2), 1.97 (s, 6 H, CH_3 von acac).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 189.2$ (s, CO von acac), 179.7 [dd, $J(\text{RhC}) = 25.7 \text{ Hz}$, $J(\text{Rh}'\text{C}) = 20.0 \text{ Hz}$, CPh_2], 156.7, 154.1 (je s, *ipso*-C von C_6H_5), 136.9 (s, *ipso*-C von $\text{SbCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 130.0, 128.8, 128.5, 128.3, 127.4, 127.0, 126.4, 125.9, 124.8 (je s, C_6H_5), 101.3 (s, CH von acac), 29.2 (s, SbCH_2), 28.3 (s, CH_3 von acac).

9. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2\{\mu\text{-Sb}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\}]$ (6)

Analog zu der unter 8. beschriebenen Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2\{\mu\text{-Sb}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\}]$ (5) kann $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2\{\mu\text{-Sb}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\}]$ (6) ausgehend von 125 mg

(0.13 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-Sb}i\text{Pr}_3)]$ (**10**) und 150 mg (0.38 mmol) SbBz_3 in 15 ml Benzol erhalten werden. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand mit zweimal je 20 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum vom Solvens befreit, der verbleibende Rückstand in Hexan gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe V, 10 cm) chromatographiert. Zunächst wird mit Hexan eine farblose Fraktion erhalten, die verworfen wird. Danach wird ebenfalls mit Hexan eine dunkelbraune Fraktion eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen hellbraunen Feststoff.

Ausbeute: 133 mg (93 %)

Schmelzpunkt: 80°C (Zers.)

$\text{C}_{57}\text{H}_{55}\text{O}_4\text{Rh}_2\text{Sb}$ (1131.6)

Ber. C 60.50 H 4.90

Gef. C 60.25 H 5.14

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1581, 1518 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 8.45$ (m, 4 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.20, 6.94, 6.72, 6.64 (je m, 25 H, C_6H_5), 6.39 (m, 6 H, *ortho*-H von $\text{SbCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 5.67 (s, 2 H, CH von acac), 2.97 (s, 6 H, SbCH_2), 2.02 (s, 12 H, CH_3 von acac).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 188.8$ (s, CO von acac), 176.6 [t, $J(\text{RhC}) = 20.0$ Hz, CPh_2], 156.9, 156.3 (je s, *ipso*-C von C_6H_5), 138.2 (s, *ipso*-C von $\text{SbCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 130.1, 129.5, 128.7, 128.3, 127.0, 126.9, 126.1, 125.9, 125.5 (je s, C_6H_5), 100.5 (s, CH von acac), 28.7 (s, SbCH_2), 28.5 (s, CH_3 von acac).

10. Modifizierte Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-Sb}i\text{Pr}_3)]$ (**7**)

Eine Lösung von 4.34 g (5.05 mmol) $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-Sb}i\text{Pr}_3)]$ in 1.1 l Aceton wird bei -78°C portionsweise mit 616 mg (5.05 mmol) $\text{Na}(\text{acac})$ versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemperatur 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand fünfmal mit je 200 ml Hexan/Dichlormethan (1:1) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum auf ca. 50 ml eingeeengt und die erhaltene Suspension 15 h bei -78°C aufbewahrt. Die überstehende Lösung wird verworfen und der

Rückstand zweimal mit je 15 ml Hexan gewaschen. Man erhält einen hellbraunen Feststoff, der im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 4.43 g (95%)

11. Modifizierte Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (10)

Eine Suspension von 6.50 g (7.56 mmol) $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ in 1.0 l Aceton wird mit 9.23 g (75.6 mmol) Na(acac) versetzt und 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand fünfmal mit je 150 ml Hexan/Dichlormethan (2:1) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum vom Solvens befreit, der verbleibende Rückstand in 75 ml Hexan/Diethylether suspendiert und die Suspension 15 h bei -78°C aufbewahrt. Die überstehende Lösung wird verworfen und der Rückstand zweimal mit je 15 ml Hexan gewaschen. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man einen braunen Feststoff.

Ausbeute: 6.43 g (86%)

12. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac-f}_3)\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (8)

Eine Lösung von 246 mg (0.29 mmol) $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ in 50 ml Aceton wird bei -78°C portionsweise mit 50 mg (0.29 mmol) Na(acac-f₃) versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemperatur 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit jeweils 30 ml Hexan/Diethylether (2:1) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum auf 10 ml eingeeengt und das Konzentrat auf -60°C abgekühlt. Nach 15 h isoliert man einen braunen Feststoff, der bei 0°C mit 3 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 256 mg (92%)

Schmelzpunkt: 137°C (Zers.)

C ₄₀ H ₄₅ ClF ₃ O ₂ Rh ₂ Sb (977.8)	Ber.	C 49.13	H 4.64
	Gef.	C 48.68	H 4.38

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac-f}_3}) = 1611 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta = 8.21, 7.37$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C₆H₅), 6.95 (m, 4 H, *meta*-H von C₆H₅), 6.80 (m, 2 H, *para*-H von C₆H₅), 6.60 (m, 6 H, *meta*-H und *para*-H von C₆H₅), 6.02 (s, 1 H, CH von acac-f₃), 1.82 (s, 3 H, CH₃ von acac-f₃), 1.64 [sept, $J(\text{HH}) = 7.4$ Hz, SbCHCH₃], 0.95 [d, $J(\text{HH}) = 7.4$ Hz, SbCHCH₃].

¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): $\delta = 196.4$ (s, CO von acac-f₃), 179.2 (m, CPh₂), 169.9 [q, $J(\text{FC}) = 32.5$ Hz, CO von acac-f₃], 155.9, 154.6 (je s, *ipso*-C von C₆H₅), 127.7, 127.4, 126.9, 126.4, 125.0 (je s, C₆H₅), 119.9 [q, $J(\text{FC}) = 284.8$ Hz, CF₃], 96.8 (s, CH von acac-f₃), 29.2 (s, CH₃ von acac-f₃), 25.4 (s, SbCHCH₃), 21.4 (s, SbCHCH₃).

¹⁹F-NMR (C₆D₆, 188.3 MHz): $\delta = -74.7$ (s).

13. Umsetzung von [Rh₂Cl₂(μ-CPh₂)₂(μ-Sb i Pr₃)] mit Na(acac-f₃) im Überschuss

Analog zu der unter 11. beschriebenen Darstellung von [Rh₂(κ²-acac)₂(μ-CPh₂)₂(μ-Sb i Pr₃)] (**10**) wird eine Suspension von 108 mg (0.13 mmol) [Rh₂Cl₂(μ-CPh₂)₂(μ-Sb i Pr₃)] in 15 ml Aceton mit 221 mg (1.26 mmol) Na(acac-f₃) versetzt. Man beobachtet dabei, dass der rotbraune Feststoff allmählich in Lösung geht, ein Farbwechsel der Lösung von Rotbraun nach Braun auftritt und sich ein feiner weißer Feststoff bildet. Nach 4 h zeigt die ¹H-NMR-spektroskopische Kontrolle das Vorliegen eines 4:1-Gemischs von [Rh₂(κ²-acac-f₃)Cl(μ-CPh₂)₂(μ-Sb i Pr₃)] (**8**) und [Rh₂(κ²-acac-f₃)₂(μ-CPh₂)₂(μ-Sb i Pr₃)]^[14] an. Nach 24 h findet man ein Verhältnis von 1:1 vor, welches sich weder durch mehrtägiges Rühren noch durch weitere Zugabe von Na(acac-f₃) ändert. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führt dagegen zur Zersetzung.

14. Darstellung von [Rh₂(dpm)Cl(μ-CPh₂)₂(μ-Sb i Pr₃)] (**9**)

Eine Lösung von 115 mg (0.13 mmol) [Rh₂Cl₂(μ-CPh₂)₂(μ-Sb i Pr₃)] in 20 ml Aceton wird bei -78°C portionsweise mit 28 mg (0.13 mmol) Na(dpm) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird

1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei man einen Farbumschlag von Rotbraun nach Dunkelbraun beobachtet. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit je 50 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum vom Solvens befreit, der verbleibende hellbraune Feststoff bei 0°C zweimal mit je 2 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 124 mg (92 %)

Schmelzpunkt: 84°C (Zers.)

C₄₆H₆₀ClO₂Rh₂Sb (1008.0)

Ber. C 54.81 H 6.00

Gef. C 54.72 H 5.71

IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 1551, 1501 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta = 8.44, 7.43$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C₆H₅), 6.95 (m, 4 H, *meta*-H von C₆H₅), 6.81 (m, 2 H, *para*-H von C₆H₅), 6.65 (m, 4 H, *meta*-H von C₆H₅), 6.58 (m, 2 H, *para*-H von C₆H₅), 6.29 [s, 1H, (tBuCO)₂CH], 1.56 [sept, $J(\text{HH}) = 7.3 \text{ Hz}$, 3 H, SbCHCH₃], 1.35 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 0.98 [d, $J(\text{HH}) = 7.3 \text{ Hz}$, 18 H, SbCHCH₃].

¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): $\delta = 198.7$ (s, CO), 176.1 [dd, $J(\text{RhC}) = 25.4 \text{ Hz}$, $J(\text{Rh}'\text{C}) = 21.3 \text{ Hz}$, CPh₂], 155.7, 155.1 (je s, *ipso*-C von C₆H₅), 128.3, 127.7, 127.1, 126.8, 126.5, 126.0 (je s, C₆H₅), 92.0 [s, (tBuCO)₂CH], 42.0 [s, C(CH₃)₃], 29.2 [s, C(CH₃)₃], 24.2 (s, SbCHCH₃), 21.6 (s, SbCHCH₃).

15. Umsetzung von [Rh₂Cl₂(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] mit Na(dpm) im Überschuß: Spektroskopischer Nachweis von [Rh₂(dpm)₂(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] (11)

a) Eine Lösung von 76 mg (0.09 mmol) [Rh₂Cl₂(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] in 20 ml Aceton wird mit 36 mg (0.18 mmol) Na(dpm) versetzt und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum erhält man laut dem vom Rückstand aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum neben nicht umgesetztem Edukt ein komplexes Produktgemisch, welches sich weder chromatographisch noch durch fraktionierende Kristallisation auftrennen läßt.

b) Eine Lösung von 762 mg (0.89 mmol) [Rh₂Cl₂(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] in 150 ml Aceton wird mit 914 mg (4.43 mmol) Na(dpm) versetzt und 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird der verbleibende Rückstand in Hexan suspendiert

und die Suspension an Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe V, 15 cm) chromatographiert. Mit Hexan wird zunächst eine farblose Fraktion erhalten, die verworfen wird. Mit weiterem Hexan eluiert man eine braune Fraktion. Man erhält nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum einen hellbraunen Feststoff, der, wie das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, neben dem gewünschten Produkt $[\text{Rh}_2(\text{dpm})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**11**) noch $\text{Na}(\text{dpm})$ enthält. Die Isolierung von **11** gelingt weder durch die Anwendung weiterer chromatographischer Reinigungsmethoden noch durch fraktionierende Kristallisation.

Spektroskopische Daten für Verbindung **11**:

^1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 8.16$ (m, 4 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.10, 7.00, 6.65 (je m, 16 H, C_6H_5), 6.18 [s, 2 H, $(t\text{BuCO})_2\text{CH}$], 2.15 [sept, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, 3 H, SbCHCH_3], 1.24 [s, 36 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.65 [d, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, 18 H, SbCHCH_3].

16. Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit NaF

Zu einer Lösung von 64 mg (0.07 mmol) $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ in 5 ml Aceton wird bei Raumtemperatur 16 mg (0.37 mmol) fein pulverisiertes NaF gegeben, 12 h gerührt und anschließend das Solvens im Vakuum entfernt. Die spektroskopische Untersuchung zeigt das Vorliegen des eingesetzten Edukts an.

17. Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit CsF

Zu einer Lösung von 64 mg (0.07 mmol) $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ in 5 ml Aceton wird bei Raumtemperatur 57 mg (0.37 mmol) fein pulverisiertes Cäsiumfluorid gegeben und 30 min gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand ^1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Man findet ein Gemisch aus mehreren nicht identifizierbaren Verbindungen. Ähnlich verlaufen die Umsetzungen von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit CsF in Aceton bei tiefen Temperaturen.

18. Darstellung von $[\text{Rh}_2\text{Br}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (12)

Eine Lösung von 67 mg (0.08 mmol) $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ in 30 ml Aceton wird mit 80 mg (0.78 mmol) fein pulverisiertem NaBr versetzt und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum vom Solvens befreit und der verbleibende Rückstand mit 20 ml Benzol extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird ein roter Feststoff erhalten, der mit 5 ml Pentan/Diethylether (1:1) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 71 mg (96%)

Schmelzpunkt: 174°C (Zers.)

$\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{Br}_2\text{Rh}_2\text{Sb}$ (949.1)

Ber. C 44.29 H 4.35

Gef. C 44.51 H 4.48

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7.86, 7.62$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 6.64 (m, 12 H, *meta*- und *para*-H von C_6H_5), 1.13 [d, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, SbCHCH_3], 0.77 [sept, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, SbCHCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 185.2$ [t, $J(\text{RhC}) = 26.4$ Hz, CPh_2], 154.9, 151.5 (je s, *ipso*-C von C_6H_5), 128.5, 127.9, 127.6, 127.4, 127.1, 123.6 (je s, C_6H_5), 22.6 (s, SbCHCH_3), 22.1 (s, SbCHCH_3).

MS (FAB, 2-Nitrophenyl-octylether): m/z (I_r) = 948 (36, M^+), 869 (22, $\text{M}^+ - \text{Br}$).

19. Darstellung von $[\text{Rh}_2\text{I}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (13)

Eine Lösung von 85 mg (0.10 mmol) $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ in 30 ml Aceton wird mit 148 mg (0.99 mmol) NaI versetzt. Hierbei findet eine spontane Farbänderung von Rotbraun nach Dunkelbraun statt. Die Reaktionslösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt und das Solvens anschließend im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird dreimal mit je 20 ml Pentan/Dichlormethan (2:1) extrahiert und die vereinigten Extrakte im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Nach zweimaligem Waschen des Rückstands mit je 10 ml Pentan erhält man einen schwarzen Feststoff, im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 100 mg (97%)

Schmelzpunkt: 136°C (Zers.)

C₃₅H₄₁I₂Rh₂Sb (1043.1)

Ber. C 40.30 H 3.96

Gef. C 39.98 H 3.91

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz): δ = 8.03, 7.74 (je m, 8 H, *ortho*-H von C₆H₅), 6.68 (m, 12 H, *meta*- und *para*-H von C₆H₅), 1.14 [d, *J*(HH) = 7.4 Hz, SbCHCH₃], 0.82 [sept, *J*(HH) = 7.4 Hz, SbCHCH₃].

¹³C-NMR (C₆D₆, 75.5 MHz): δ = 180.8 [t, *J*(RhC) = 26.5 Hz, CPh₂], 154.7, 150.6 (je s, *ipso*-C von C₆H₅), 128.9, 128.4, 127.5, 127.4, 127.1, 123.7 (je s, C₆H₅), 22.4 (s, SbCHCH₃), 22.1 (s, SbCHCH₃).

MS (FAB, 2-Nitrophenyl-octylether): *m/z* (I_r) = 1042 (79, M⁺), 915 (31, M⁺ - I), 792 (48, M⁺ - SbiPr₃), 332 (100, (CPh₂)₂⁺).

20. Darstellung von [Rh₂(κ²-acac)(κ¹-O₂CCF₃)(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] (14)

a) Eine Lösung von 129 mg (0.14 mmol) [Rh₂(κ²-acac)Cl(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] (7) in 15 ml Aceton wird bei -78°C portionsweise mit 44 mg (0.14 mmol) TiO₂CCF₃ versetzt und die Reaktionsmischung nach Erwärmen auf Raumtemperatur 2 h gerührt. Dabei beobachtet man die allmähliche Bildung eines weißen Feststoffes. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand dreimal mit je 10 ml Pentan extrahiert und die Extrakte vereinigt. Das nach Abdestillieren des Solvens vom verbleibenden Rückstand aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum zeigt, dass es sich dabei um ein Gemisch aus ca. 30% [Rh₂(κ²-acac)Cl(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] (7) und ca. 70% [Rh₂(κ²-acac)(κ¹-O₂CCF₃)(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] (14) handelt. Durch fraktionierende Kristallisation aus Diethylether/Aceton (5:1) kann der Eduktanteil auf ca. 10% abgesenkt werden, doch ist eine weitere Reinigung nicht möglich. Die chromatographische Aufarbeitung an Al₂O₃ (neutral, Aktivitätsstufe V) führt zur Zersetzung des Komplexes 14.

b) Eine Lösung von 67 mg (0.07 mmol) [Rh₂(κ²-acac)₂(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] (10) in 15 ml Benzol wird bei 5°C mit 6 μl (0.07 mmol) Trifluoressigsäure versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand dreimal mit je 3 ml Pentan gewaschen. Man erhält einen hellbraunen Feststoff, der im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 62 mg (91%)

Schmelzpunkt: 100°C (Zers.)

 $C_{42}H_{48}F_3O_4Rh_2Sb$ (1001.4)

Ber. C 50.38 H 4.83

Gef. C 50.27 H 4.82

IR (KBr): $\nu(\text{OCO}) = 1704 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1581, 1518$. **$^1\text{H-NMR}$** (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 8.24, 7.29$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.00 (m, 4 H, *meta*-H von C_6H_5), 6.84 (m, 2 H, *para*-H von C_6H_5), 6.59 (m, 6 H, *meta*-H und *para*-H von C_6H_5), 5.55 (s, 1 H, CH von acac), 1.96 (s, 6 H, CH_3 von acac), 1.67 [sept, $J(\text{HH}) = 7.4 \text{ Hz}$, 3 H, $SbCHCH_3$], 0.93 [d, $J(\text{HH}) = 7.4 \text{ Hz}$, 18 H, $SbCHCH_3$]. **$^{13}\text{C-NMR}$** (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 188.8$ (s, CO von acac), 180.9 [dd, $J(\text{RhC}) = 20.3$, $J(\text{Rh}'\text{C}) = 25.4 \text{ Hz}$, CPh_2], 164.5 [q, $J(\text{FC}) = 37.6 \text{ Hz}$, O_2CCF_3], 156.7, 155.7 (je s, *ipso*-C von C_6H_5), 127.5, 127.3, 126.9, 126.4, 125.6, 124.8 (je s, C_6H_5), 117.9 [q, $J(\text{FC}) = 284.8 \text{ Hz}$, CF_3], 101.3 (s, CH von acac), 28.3 (s, CH_3 von acac), 25.8 (s, $SbCHCH_3$), 21.5 (s, $SbCHCH_3$). **$^{19}\text{F-NMR}$** (C_6D_6 , 188.3 MHz): $\delta = -74.1$ (s).**21. Umsetzung von $[Rh_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit Essigsäure (1:1):****Spektroskopischer Nachweis von $[Rh_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (15)**

Eine Lösung von 207 mg (0.21 mmol) $[Rh_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**10**) in 20 ml Toluol wird bei -78°C innerhalb von 5 min tropfenweise mit einer Lösung von 12 μl (0.21 mmol) Essigsäure in 10 ml Toluol versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch noch 1 h gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des verbleibenden Rückstands liegt ein Gemisch aus $[Rh_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**10**, ca. 10%), $[Rh_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**17**, ca. 10%) und $[Rh_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**15**, ca. 80%) vor. Die analysenreine Darstellung von **15** durch fraktionierende Kristallisation gelingt nicht. Die chromatographische Aufarbeitung an Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe V) führt zur Zersetzung des Komplexes.

Spektroskopische Daten für Verbindung **15**:

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1581, 1519, \nu_{\text{sym}}(\text{OCO}) = 1452 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 8.38, 7.38$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.10 (m, 4 H, *meta*-H von C_6H_5), 6.95 (m, 2 H, *para*-H von C_6H_5), 6.68 (m, 4 H, *meta*-H von C_6H_5), 6.59 (m, 2 H, *para*-H von C_6H_5), 5.56 (s, 1 H, CH von acac), 2.24 (s, 3 H, O_2CCH_3), 1.99 (s, 6 H, CH_3 von acac), 1.73 [sept, $J(\text{HH}) = 7.3 \text{ Hz}$, 3 H, SbCHCH_3], 1.02 [d, $J(\text{HH}) = 7.3 \text{ Hz}$, 18 H, SbCHCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 188.5$ (s, CO von acac), 186.9 (s, O_2CCH_3), 178.5 [dd, $J(\text{RhC}) = 22.9, J(\text{Rh}'\text{C}) = 21.0 \text{ Hz}$, CPh_2], 157.3 (s, *ipso*-C von C_6H_5), 156.3 (m, *ipso*-C von C_6H_5), 127.4, 127.1, 126.8, 126.3, 126.0, 125.6 (je s, C_6H_5), 101.0 [d, $J(\text{RhC}) = 1.9 \text{ Hz}$, CH von acac], 65.9 (s, O_2CCH_3), 28.3 (s, CH_3 von acac), 25.3 (s, SbCHCH_3), 21.6 (s, SbCHCH_3).

22. Alternative Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**16**)

Eine Lösung von 107 mg (0.11 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ in 5 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit 83 μl (1.08 mmol) Trifluoressigsäure versetzt. Hierbei beobachtet man einen spontanen Farbwechsel der Reaktionslösung von Rotbraun nach Rot. Die Lösung wird noch 5 min gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird aus 5 ml Pentan bei -78°C umkristallisiert. Nach 15 h erhält man dunkelrote Kristalle, die im Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 103 mg (94%)

23. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**17**)

Eine Lösung von 478 mg (0.48 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**10**) in 50 ml Benzol wird mit 900 μl (15.7 mmol) Essigsäure versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der verbleibende Rückstand

zweimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen. Man erhält einen braunen Feststoff, der im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 374 mg (85%)

Schmelzpunkt: 147°C (Zersetzung)

C₃₉H₄₇O₄Rh₂Sb (907.4)

Ber. C 51.63 H 5.22

Gef. C 51.93 H 5.40

IR (KBr): $\nu(\text{OCO})_{\text{asym}} = 1525$, $\nu(\text{OCO})_{\text{sym}} = 1453 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz): $\delta = 8.41$, 7.60 (je m, 8 H, *ortho*-H von C₆H₅), 7.03 (m, 4 H, *meta*-H von C₆H₅), 6.82 (m, 2 H, *para*-H von C₆H₅), 6.69 (m, 4 H, *meta*-H von C₆H₅), 6.59 (m, 2 H, *para*-H von C₆H₅), 2.22 (s, 6 H, O₂CCH₃), 1.19 [br sept, $J(\text{HH}) = 5.4 \text{ Hz}$, 3 H, SbCHCH₃], 1.13 [br d, $J(\text{HH}) = 5.4 \text{ Hz}$, 18 H, SbCHCH₃].

¹³C-NMR (C₆D₆, 75.5 MHz): $\delta = 187.4$ (s, O₂CCH₃), 179.3 [t, $J(\text{RhC}) = 22.9 \text{ Hz}$, CPh₂], 157.5 (s, *ipso*-C von C₆H₅), 154.8 [t, $J(\text{RhC}) = 2.2 \text{ Hz}$, *ipso*-C von C₆H₅], 127.7, 127.4, 126.8, 126.6, 124.9, 124.4 (je s, C₆H₅), 23.9 (s, O₂CCH₃), 23.8 (s, SbCHCH₃), 21.8 (s, SbCHCH₃).

24. Umsetzung von [Rh₂(κ^2 -O₂CCH₃)₂(μ -CPh₂)₂(μ -SbiPr₃)] (17) mit PiPr₃

Eine Lösung von 42 mg (0.05 mmol) [Rh₂(κ^2 -O₂CCH₃)₂(μ -CPh₂)₂(μ -SbiPr₃)] (17) in 5 ml Benzol wird mit 9 μl (0.05 mmol) PiPr₃ versetzt. Nach 15 h Rühren bei Raumtemperatur zeigt die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung die geringfügige Bildung eines einkernigen Komplexes. Nach 5 h Erhitzen der Reaktionslösung bei 50°C liegt neben nicht umgesetztem Edukt ein komplexes Produktgemisch vor.

25. Umsetzung von [Rh₂(κ^2 -acac)Cl(μ -CPh₂)₂(μ -SbiPr₃)] (7) mit PiPr₃

Eine Lösung von 61 mg (0.07 mmol) [Rh₂(κ^2 -acac)Cl(μ -CPh₂)₂(μ -SbiPr₃)] (7) in 10 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit 13 μl (0.07 mmol) PiPr₃ versetzt und das Reaktionsgemisch 60 min gerührt. Die durchgeführte NMR-spektroskopische

Reaktionskontrolle zeigt neben den Signalen von **7** und $PiPr_3$ die Bildung des Komplexes $trans$ - $[RhCl(=CPh_2)(PiPr_3)_2]$.^[13,17] Wird die Reaktionslösung weitere 24 h gerührt, ist anschließend ca. 30% des Phosphans umgesetzt.

26. Umsetzung von $[Rh_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**14**) mit $PiPr_3$

Eine Lösung von 64 mg (0.06 mmol) $[Rh_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**14**) in 20 ml Toluol wird mit 12 μl (0.06 mmol) $PiPr_3$ versetzt. Nach 60 Min Rühren bei Raumtemperatur liegt laut der NMR-spektroskopischen Untersuchung der Reaktionslösung neben dem Eduktkomplex ein komplexes Produktgemisch vor. Durch Vergleich mit den NMR-Daten der Originalliteratur kann das Hauptprodukt als der Komplex $trans$ - $[Rh(\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(=CPh_2)(PiPr_3)_2]$ ^[14a,18] identifiziert werden. Nach 24 h Rühren der Reaktionslösung bei Raumtemperatur ist ca. 50% des Phosphans umgesetzt.

27. Darstellung von $[Rh_2(\kappa^2\text{-acac})Cl(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**18**)

a) Eine Lösung von 77 mg (0.08 mmol) $[Rh_2(\kappa^2\text{-acac})Cl(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**7**) in 30 ml Pentan/Diethylether (2:1) wird bei -78°C mit 9 μl (0.08 mmol) Trimethylphosphan versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemperatur 30 min gerührt. Dabei beobachtet man einen Farbumschlag der Reaktionslösung von Dunkelrot nach Gelb und die Bildung eines rotbraunen Feststoffs. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der verbleibende Rückstand dreimal mit je 5 ml Pentan/Diethylether (2:1) gewaschen.

Ausbeute: 51 mg (82%)

b) Eine Lösung von 73 mg (0.08 mmol) $[Rh_2(\kappa^2\text{-acac})Cl(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**7**) in 15 ml Dichlormethan wird bei -78°C mit 8 μl (0.08 mmol) PMe_3 versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Hierbei beobachtet man einen allmählichen Farbwechsel der Reaktionslösung von Dunkelrot nach Rot. Nach 1 h Rühren wird das Solvens im

Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand dreimal mit je 5 ml Pentan/Diethylether (2:1) gewaschen.

Ausbeute: 52 mg (88%)

Schmelzpunkt: 204°C (Zersetzung)

C₃₄H₃₆ClO₂PRh₂ (748.9)

Ber. C 54.53 H 4.85

Gef. C 54.52 H 4.98

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1580, 1523 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): $\delta = 8.33, 8.46$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C₆H₅), 7.03, 6.89, 6.62 (je m, 12 H, *meta*- und *para*-H von C₆H₅), 5.45 (s, 1 H, CH von acac), 1.89 (s, 6 H, CH₃ von acac), 0.74 [d, $J(\text{PH}) = 10.6 \text{ Hz}$, 9 H, PCH₃].

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.6 MHz): $\delta = 189.3$ (s, CO von acac), 174.8 [ddd, $J(\text{RhC}) = 30.5 \text{ Hz}$, $J(\text{Rh}'\text{C}) = 20.7 \text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 3.6 \text{ Hz}$, CPh₂], 153.6 [d, $J(\text{PC}) = 2.1 \text{ Hz}$, *ipso*-C von C₆H₅], 153.5 (s, *ipso*-C von C₆H₅), 127.7, 127.1, 126.6, 125.7, 125.4, 124.5 (je s, C₆H₅), 100.9 [d, $J(\text{RhC}) = 1.5 \text{ Hz}$, CH von acac], 28.2 (s, CH₃ von acac), 22.4 [d, $J(\text{PC}) = 40.7 \text{ Hz}$, PCH₃].

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 162.0 MHz): $\delta = -29.0$ [dd, $J(\text{RhP}) = 154.6$, $J(\text{Rh}'\text{P}) = 70.3 \text{ Hz}$].

³¹P-NMR (C₆D₆, 81.0 MHz): $\delta = -36.4$ [dd, $J(\text{RhP}) = 147.5$, $J(\text{Rh}'\text{P}) = 81.4 \text{ Hz}$].

28. Darstellung von [Rh₂(κ^2 -acac)Cl(μ -CPh₂)₂(μ -PEt₃)] (**19**)

Analog zur der unter 27. a) beschriebenen Darstellung von [Rh₂(κ^2 -acac)Cl(μ -CPh₂)₂(μ -PMe₃)] (**18**) kann [Rh₂(κ^2 -acac)Cl(μ -CPh₂)₂(μ -PEt₃)] (**19**) ausgehend von 91 mg (0.10 mmol) [Rh₂(κ^2 -acac)Cl(μ -CPh₂)₂(μ -SbiPr₃)] (**7**) und 14 μl (0.10 mmol) Triethylphosphan synthetisiert werden. Man erhält **19** in Form eines schwarzbraunen Feststoffs.

Ausbeute: 63 mg (81%)

Schmelzpunkt: 146°C (Zers.)

C₃₇H₄₂ClO₂PRh₂ (791.0)

Ber. C 56.18 H 5.35

Gef. C 55.77 H 5.58

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1579, 1517 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 8.30, 7.53 (je m, 8 H, *ortho*-H von C₆H₅), 7.01, 6.87, 6.66 (je m, 12 H, *meta*- und *para*-H von C₆H₅), 5.54 (s, 1 H, CH von acac), 1.94 (s, 6 H, CH₃ von acac), 1.13 (m, 6 H, CH₂ von PEt₃), 0.69 (m, 9 H, CH₃ von PEt₃).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 189.4 (s, CO von acac), 171.7 [ddd, $J(\text{RhC}) = 31.6$ Hz, $J(\text{Rh}'\text{C}) = 21.5$ Hz, $J(\text{PC}) = 4.0$ Hz, CPh₂], 154.1 (m, *ipso*-C von C₆H₅), 127.8, 127.2, 126.7, 125.8, 125.7, 124.7 (je s, C₆H₅), 101.2 [d, $J(\text{RhC}) = 1.8$ Hz, CH von acac], 28.6 [d, $J(\text{RhC}) = 1.1$ Hz, CH₃ von acac], 21.6 [d, $J(\text{PC}) = 34.5$ Hz, PCH₂], 8.5 [d, $J(\text{PC}) = 5.1$ Hz, PCH₂CH₃].

³¹P-NMR (C₆D₆, 81.0 MHz): δ = -2.7 [dd, $J(\text{RhP}) = 144.9$, $J(\text{Rh}'\text{P}) = 68.7$ Hz].

29. Umsetzung von [Rh₂(κ²-acac)Cl(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] (7) mit PnBu₃:

Spektroskopischer Nachweis von [Rh₂(κ²-acac)Cl(μ-CPh₂)₂(μ-PnBu₃)] (20)

Eine Lösung von 50 mg (0.05 mmol) [Rh₂(κ²-acac)Cl(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)] (7) in 20 ml Pentan/Diethylether (2:1) wird bei -78°C mit 13 μl (0.05 mmol) PnBu₃ versetzt. Nach allmählichem Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird noch 10 min gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des erhaltenen Rückstands zeigt, dass die Ausgangsverbindung und ein Produktgemisch vorliegt, welches [Rh₂(κ²-acac)Cl(μ-CPh₂)₂(μ-PnBu₃)] (20) als Hauptprodukt enthält. Versuche, 20 von den anderen Produkten durch Kristallisation zu trennen, schlagen fehl. Ebenso ist es nicht möglich, z. B. durch weitere Zugabe von PnBu₃ den Anteil an 20 zu erhöhen, da dies verstärkt zur Bildung von Nebenprodukten führt. Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit bei tiefer Temperatur führt zu keiner nennenswerten Verbesserung der Selektivität.

Spektroskopische Daten für Verbindung 20:

³¹P-NMR(C₆D₆, 81.0 MHz): δ = -9.9 [dd, $J(\text{RhP}) = 139.8$, $J(\text{Rh}'\text{P}) = 73.7$ Hz].

30. Darstellung von [Rh₂(κ²-acac)₂(μ-CPh₂)₂(μ-PMe₃)] (21)

a) Zu einer Lösung von 98 mg (0.13 mmol) [Rh₂(κ²-acac)Cl(μ-CPh₂)₂(μ-PMe₃)] (18) in 20 ml Aceton werden 64 mg (0.52 mmol) Na(acac) gegeben. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur

wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand dreimal mit je 50 ml Pentan/Diethylether (2:1) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum vom Solvens befreit und der verbleibende Rückstand bei 0°C dreimal mit je 3 ml Pentan gewaschen. Man erhält einen hellbraunen Feststoff, der im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 104 mg (98%)

b) Eine Lösung von 678 mg (0.69 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**10**) in 30 ml Benzol wird tropfenweise mit 78 μl (0.76 mmol) PMe_3 versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand bei 0°C dreimal mit jeweils 5 ml Diethylether gewaschen. Man erhält einen hellbraunen Feststoff, der im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 452 mg (81%)

Schmelzpunkt: 62°C (Zers.)

$\text{C}_{39}\text{H}_{43}\text{O}_4\text{PRh}_2$ (812.6)

Ber. C 57.65 H 5.33

Gef. C 57.30 H 5.29

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1579, 1518 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.19, 7.40$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.08 (m, 4 H, *meta*-C von C_6H_5), 6.96 (m, 2 H, *para*-H von C_6H_5), 6.76 (m, 4 H, *meta*-C von C_6H_5), 6.68 (m, 2 H, *para*-H von C_6H_5), 5.54 (s, 2 H, CH von acac), 1.96 (s, 12 H, CH_3 von acac), 1.06 [d, $J(\text{PH}) = 11.0 \text{ Hz}$, 9 H, PCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 188.7$ (s, CO von acac), 170.7 [dt, $J(\text{RhC}) = 24.7$, $J(\text{PC}) = 4.4 \text{ Hz}$, CPh₂], 157.3 [d, $J(\text{PC}) = 3.3 \text{ Hz}$, *ipso*-C von C_6H_5], 157.1 (s, *ipso*-C von C_6H_5), 126.9, 126.8, 126.5, 125.4, 125.2, 124.8 (je s, C_6H_5), 100.8 (s, CH von acac), 28.4 (s, CH_3 von acac), 22.1 [d, $J(\text{PC}) = 39.6 \text{ Hz}$, PCH_3].

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -30.4$ [t, $J(\text{RhP}) = 110.6 \text{ Hz}$].

31. Darstellung von $[(\kappa^2\text{-acac})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{acac})(\text{PMe}_3)]$ (**22**)

In eine Lösung von 57 mg (0.07 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**21**) in 15 ml Benzol wird bei Raumtemperatur 5 s lang Kohlenmonoxid eingeleitet. Hierbei findet eine

spontane Farbänderung von Dunkelrot nach Hellrot statt. Nach 5 min wird das Solvens im Vakuum entfernt, der erhaltene rote Feststoff mit 3 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 56 mg (95%)

Schmelzpunkt: 66°C (Zers.)

$C_{40}H_{43}O_5PRh_2$ (840.6)

Ber. C 57.16 H 5.16

Gef. C 57.59 H 5.55

IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 1829$, $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1584$, 1516 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.55$, 7.08 (je m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 6.98 , 6.83 (je m, 12 H, *meta*- und *para*-C von C_6H_5), 5.44 , 5.36 (je s, 2 H, CH von acac), 1.86 (s, 3 H, CH_3 von acac), 1.76 (s, 6 H, CH_3 von acac), 1.22 (s, 3 H, CH_3 von acac), 0.70 [dd, $J(\text{PH}) = 9.5$, $J(\text{RhH}) = 0.6 \text{ Hz}$, 9 H, PCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 214.9$ [ddd, $J(\text{RhC}) = 47.8$, $J(\text{Rh}'\text{C}) = 40.7$, $J(\text{PC}) = 2.0 \text{ Hz}$, $\mu\text{-CO}$], 203.8 [ddd, $J(\text{PC}) = 77.3$, $J(\text{RhC}) = 21.4$, $J(\text{Rh}'\text{C}) = 12.2 \text{ Hz}$, CPh_2], 189.8 , 189.3 , 186.5 (je s, CO von acac), 159.8 [t, $J(\text{RhC}) = 20.3 \text{ Hz}$, CPh_2], 157.6 [d, $J(\text{PC}) = 3.0 \text{ Hz}$, *ipso*-C von C_6H_5], 156.6 , 156.5 , 154.4 (je s, *ipso*-C von C_6H_5), 132.2 , 131.4 , 128.7 , 127.9 , 127.4 , 127.3 , 127.2 , 127.1 , 126.2 , 126.1 , 125.9 , 125.7 (je s, C_6H_5), 100.8 [d, $J(\text{RhC}) = 2.9 \text{ Hz}$, CH von acac], 99.0 (s, CH von acac), 28.3 , 28.1 , 27.1 (je s, CH_3 von acac), 11.2 [d, $J(\text{PC}) = 20.3 \text{ Hz}$, PCH_3].

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.5$ [dd, $J(\text{RhP}) = 129.1$, $J(\text{Rh}'\text{P}) = 7.6 \text{ Hz}$].

32. Umsetzung von $[Rh_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**21**) mit PMe_3

Eine Lösung von 72 mg (0.09 mmol) $[Rh_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**21**) in 5 ml Dichlormethan wird bei -78°C mit 9 μl (0.09 mmol) PMe_3 versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemperatur $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Man beobachtet die Bildung eines komplexen Produktgemischs.

33. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac-f}_3)\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**23**)

Die Synthese von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac-f}_3)\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**23**) erfolgt analog zu derjenigen von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**18**), ausgehend von 154 mg (0.16 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac-f}_3)\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**8**) und 16 μl (0.16 mmol) Trimethylphosphan in 60 ml Hexan/Diethylether (2:1). Nach dreimaligem Waschen mit je 5 ml Hexan/Diethylether (2:1) isoliert man **23** in Form eines braunen Feststoffs.

Ausbeute: 104 mg (82%)

Schmelzpunkt: 150°C (Zers.)

$\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{ClF}_3\text{O}_2\text{PRh}_2$ (802.9)

Ber. C 50.86 H 4.14

Gef. C 50.20 H 4.34

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac-f}_3}) = 1614 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 7.85$ (m, 4 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.22, 6.95, 6.73 (je m, 16 H, C_6H_5), 6.18 (s, 1 H, CH von acac-f₃), 2.39 (s, 3 H, CH₃ von acac-f₃), 0.94 [d, $J(\text{PH}) = 10.9$ Hz, 9 H, PCH₃].

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 197.5$ (s, CO von acac-f₃), 178.1 [ddd, $J(\text{RhC}) = 29.5$, $J(\text{Rh}'\text{C}) = 21.4$, $J(\text{PC}) = 3.0$ Hz, CPh₂], 169.7 [q, $J(\text{FC}) = 32.6$ Hz, CO von acac-f₃], 153.1, 153.0 (je s, *ipso*-C von C_6H_5), 127.9, 127.2, 127.0, 126.1, 125.2, 124.3 (je s, C_6H_5), 119.1 [q, $J(\text{FC}) = 285.8$ Hz, CF₃], 96.4 (s, CH von acac-f₃), 29.6 (s, CH₃ von acac-f₃), 22.5 [d, $J(\text{PC}) = 40.7$ Hz, PCH₃].

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 188.3 MHz): $\delta = -75.5$ (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 162.0 MHz): $\delta = -31.5$ [dd, $J(\text{RhP}) = 149.0$, $J(\text{Rh}'\text{P}) = 77.8$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = -36.8$ [dd, $J(\text{RhP}) = 144.1$, $J(\text{Rh}'\text{P}) = 86.5$ Hz].

34. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac-f}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**24**)

a) Eine Lösung von 70 mg (0.09 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac-f}_3)\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**23**) in 15 ml Dichlormethan wird in Gegenwart von 154 mg (0.87 mmol) fein pulverisiertem Na(acac-f₃) 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt und der

verbleibende Rückstand dreimal mit je 30 ml Pentan/Diethylether (2:1) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum auf ca. 10 ml eingengt und die Lösung 15 h bei -60°C aufbewahrt. Man erhält einen rotbraunen Feststoff, der zweimal mit je 3 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 58 mg (72%)

b) Analog zu der unter 30. b) beschriebenen Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**21**) kann $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac-f}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**24**) ausgehend von 95 mg (0.09 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac-f}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ und 10 μl (0.10 mmol) PMe_3 in 30 ml Benzol dargestellt werden. Man erhält Verbindung **24** in Form eines rotbraunen Feststoffs.

Ausbeute: 62 mg (78%)

Schmelzpunkt: 46°C (Zers.)

$\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{O}_4\text{PRh}_2$ (920.5)

Ber. C 50.89 H 4.05

Gef. C 50.20 H 4.48

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7.97, 7.21$ (m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.04, 6.70, 6.62 (m, 12 H, *meta*- und *para*-H von C_6H_5), 5.93 (s, 2 H, CH von acac-f_3), 1.72 (s, 6 H, CH_3 von acac-f_3), 0.85 [d, $J(\text{PH}) = 11.2$ Hz, 9 H, PCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 196.6$ (s, CO von acac-f_3), 176.4 [dt, $J(\text{RhC}) = 24.8$, $J(\text{PC}) = 3.8$ Hz, CPh_2], 169.9 [q, $J(\text{FC}) = 32.4$ Hz, CO von acac-f_3], 155.9 [d, $J(\text{PC}) = 2.9$ Hz, *ipso*-C von C_6H_5], 155.6 (s, *ipso*-C von C_6H_5), 127.3, 127.2, 126.2, 126.1, 125.5, 124.6 (je s, C_6H_5), 119.8 [q, $J(\text{FC}) = 285.1$ Hz, CF_3], 96.2 (s, CH von acac-f_3), 29.3 (s, CH_3 von acac-f_3), 21.5 [d, $J(\text{PC}) = 39.1$ Hz, PCH_3].

$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , 188.3 MHz): $\delta = -75.0$ (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = -21.2$ [t, $J(\text{RhP}) = 110.2$ Hz].

35. Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**14**) mit PMe_3

Eine Lösung von 71 mg (0.07 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**14**) in 20 ml Toluol wird bei -78°C mit 7 μl (0.07 mmol) PMe_3 versetzt und die Reaktionslösung

nach Erwärmen auf Raumtemperatur noch 10 min gerührt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung ergibt, dass neben dem Eduktkomplex ein Produktgemisch vorliegt. Letzteres setzt sich aus den Komplexen $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ und $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**21**) sowie zwei einkernigen, nicht näher identifizierbaren Verbindungen zusammen. Die Reaktionslösung wird anschließend mit 14 μl (0.14 mmol) PMe_3 versetzt und nach 10 min das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand besteht laut den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren aus einem komplexen Produktgemisch mit **21** als Hauptprodukt.

36. Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**16**) mit PMe_3

Eine Lösung von 50 mg (0.05 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**16**) in 5 ml Toluol wird bei -78°C mit 5 μl (0.05 mmol) PMe_3 versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemperatur noch 10 min gerührt. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren des nach Abdestillieren des Solvens erhältlichen Rückstands weisen auf das Vorliegen eines komplexen Gemisches einkerniger Komplexe hin.

37. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**25**)

a) Analog zu der unter 30. c) beschriebenen Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**21**) kann $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**25**) ausgehend von 56 mg (0.06 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**17**) und 7 μl (0.07 mmol) PMe_3 erhalten werden. Nach entsprechender Aufarbeitung isoliert man **25** als hellbraunen Feststoff.

Ausbeute: 35 mg (77%)

b) Eine Lösung von 67 mg (0.08 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**21**) in 10 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit 300 μl (5.25 mmol) Essigsäure versetzt und die Reaktionslösung 2 h gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum von flüchtigen

Bestandteilen befreit und der verbleibende Rückstand mit 3 ml Ether gewaschen. Man erhält einen braunen Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 57 mg (94 %)

Schmelzpunkt: 91°C (Zers.)

$C_{33}H_{35}O_4PRh_2$ (732.4)

Ber. C 54.12 H 4.82

Gef. C 53.90 H 4.59

IR (KBr): $\nu(\text{OCO})_{\text{sym}} = 1449 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 8.28, 7.46$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.07 (m, 4 H, *meta*-H von C_6H_5), 6.84 (m, 2 H, *para*-H von C_6H_5), 6.67 (m, 4 H, *meta*-H von C_6H_5), 6.59 (m, 2 H, *para*-H von C_6H_5), 2.17 (s, 6 H, CO_2CH_3), 0.91 [d, $J(\text{PH}) = 10.9 \text{ Hz}$, 9 H, PCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 187.2$ (s, CO_2CH_3), 182.7 [dt, $J(\text{RhC}) = 25.0 \text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 4.3 \text{ Hz}$, CPh_2], 155.8 [d, $J(\text{PC}) = 4.1 \text{ Hz}$, *ipso*-C von C_6H_5], 155.4 (s, *ipso*-C von C_6H_5), 128.1, 127.5, 126.7, 126.1, 124.4, 124.1 (je s, C_6H_5), 23.5 (s, CO_2CH_3), 22.6 [d, $J(\text{PC}) = 39.7 \text{ Hz}$, PCH_3].

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = -45.9$ [t, $J(\text{RhP}) = 115.0 \text{ Hz}$].

38. Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ [X = Br (12), I (13)] mit PMe_3

Eine Lösung von 34 mg (0.04 mmol) $[\text{Rh}_2\text{Br}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (12) in 5 ml Toluol wird bei -78°C mit 4 μl (0.04 mmol) PMe_3 versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemperatur noch 10 min gerührt. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren des nach Abdestillieren des Solvens erhältlichen Rückstands zeigen die Bildung eines komplexen Produktgemischs.

Bei der analogen Umsetzung des Komplexes $[\text{Rh}_2\text{I}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (13) mit PMe_3 bildet sich ebenfalls ein komplexes Produktgemisch.

39. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (26)

Eine Lösung von 70 mg (0.09 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (21) in 5 ml Benzol wird mit 7 μl (0.09 mmol) Trifluoressigsäure versetzt und die Reaktionslösung 4 h bei

Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Lösung im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit, der erhaltene rotbraune Feststoff bei 0°C mit 2 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 70 mg (98 %)

Schmelzpunkt: 77°C (Zers.)

C₃₆H₃₆F₃O₄PRh₂ (826.5)

Ber. C 52.32 H 4.39

Gef. C 52.71 H 4.60

IR (KBr): $\nu(\text{OCO})_{\text{asym}} = 1654 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1582, 1521 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta = 8.06, 7.30$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C₆H₅), 7.05 (m, 4 H, *meta*-H von C₆H₅), 6.90 (m, 2 H, *para*-H von C₆H₅), 6.62 (m, 6 H, *meta*-H und *para*-H von C₆H₅), 5.44 (s, 1 H, CH von acac), 1.86 (s, 6 H, CH₃ von acac), 0.76 [d, $J(\text{PH}) = 11.2 \text{ Hz}$, 9 H, PMe₃].

¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): $\delta = 189.3$ (s, CO von acac), 175.4 [ddd, $J(\text{RhC}) = 31.5 \text{ Hz}$, $J(\text{Rh}'\text{C}) = 21.5 \text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 3.8 \text{ Hz}$, CPh₂], 154.3 (s, *ipso*-C von C₆H₅), 128.1, 127.5, 127.1, 126.1, 124.9, 124.1 (je s, C₆H₅), 118.0 [q, $J(\text{FC}) = 288.9 \text{ Hz}$, CF₃], 101.2 (s, CH von acac), 28.1 (s, CH₃ von acac), 20.9 [d, $J(\text{PC}) = 41.0 \text{ Hz}$, PMe₃]; das Signal von CO₂CF₃ konnte nicht exakt lokalisiert werden.

¹⁹F-NMR (C₆D₆, 188.3 MHz): $\delta = -73.6$ (s).

³¹P-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): $\delta = -23.9$ [dd, $J(\text{RhP}) = 155.9$, $J(\text{Rh}'\text{P}) = 69.8 \text{ Hz}$].

40. Umsetzung von [Rh₂(κ²-acac)₂(μ-CPh₂)₂(μ-PMe₃)] (21) mit CH₃CO₂H (1:1):

Spektroskopischer Nachweis von [Rh₂(κ²-acac)(κ²-O₂CCH₃)(μ-CPh₂)₂(μ-PMe₃)]

(27)

Eine Lösung von 62 mg (0.08 mmol) [Rh₂(κ²-acac)₂(μ-CPh₂)₂(μ-PMe₃)] (21) in 10 ml Toluol wird bei -78°C mit 4 μl (0.08 mmol) Essigsäure versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemperatur noch 2 h gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Man erhält einen hellbraunen Feststoff, der laut den ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren neben dem Komplex [Rh₂(κ²-acac)(κ²-O₂CCH₃)(μ-CPh₂)₂(μ-PMe₃)] (27) jeweils zu ca. 10% die Komplexe [Rh₂(κ²-acac)₂(μ-CPh₂)₂(μ-PMe₃)] (21) und [Rh₂(κ²-

$\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**25**) enthält. Versuche, **27** durch fraktionierende Kristallisation zu isolieren, scheitern. Durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen von **21** und **25** können folgende Daten ermittelt werden.

Spektroskopische Daten für Verbindung **27**:

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1582, 1518 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 8.12, 7.45$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.00, 6.70 (je m, 12 H, *meta*- und *para*-H von C_6H_5), 5.49 (s, 1 H, CH von acac), 2.24 (s, 3 H, CO_2CH_3), 1.93 (s, 6 H, CH_3 von acac), 1.00 [d, $J(\text{PH}) = 11.0 \text{ Hz}$, 9 H, PMe_3].

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 81.0 MHz): $\delta = -43.6$ [dd, $J(\text{RhP}) = 117.0$, $J(\text{Rh}'\text{P}) = 106.8 \text{ Hz}$].

41. Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (21**) mit Trifluoressigsäure im Überschuß: Spektroskopischer Nachweis von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**28**)**

Eine Lösung von 123 mg (0.15 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**21**) in 5 ml Ether wird bei Raumtemperatur mit 232 μl (3.03 mmol) Trifluoressigsäure versetzt und anschließend 1 h gerührt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des nach Entfernen des Solvens erhältlichen Feststoffs zeigt das Vorliegen von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**28**) (ca. 90%) und mehrerer nicht identifizierbarer Nebenprodukte. Aufgrund der sehr guten Löslichkeit in allen gängigen organischen Solventien und der geringen Neigung zur Kristallisation schlagen die Versuche, **28** in analysenreiner Form zu isolieren, fehl.

Spektroskopische Daten für Verbindung **28**:

IR (KBr): $\nu(\text{OCO})_{\text{asym}} = 1657$, $\nu(\text{OCO})_{\text{sym}} = 1443 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 7.76, 7.25$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 6.80, 6.53 (je m, 12 H, *meta*- und *para*-H von C_6H_5), 0.64 [d, $J(\text{PH}) = 11.3 \text{ Hz}$, 9 H, PMe_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz, 253 K): $\delta = 166.5$ (m, CPh_2), 152.3, 150.5 (je s, *ipso*-C von C_6H_5), 129.8, 128.7, 128.1, 127.6, 122.8, 122.4 (je s, C_6H_5), 116.0 [q, $J(\text{FC}) = 287.0 \text{ Hz}$, CF_3],

20.1 [d, $J(\text{PC}) = 40.0$ Hz, PMe_3]; das Signal von CO_2CF_3 konnte nicht exakt lokalisiert werden.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 188.3 MHz, 253 K): $\delta = -74.5$ (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 81.0 MHz): $\delta = -16.0$ [t, $J(\text{RhP}) = 110.6$ Hz].

42. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})(\text{OPh})(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**29**)

Eine Lösung von 80 mg (0.10 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**21**) in 10 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit 93 mg (0.98 mmol) Phenol versetzt und das Reaktionsgemisch 3 d gerührt. Anschließend wird die Lösung im Ölpumpenvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit und der verbleibende Rückstand dreimal mit je 5 ml Pentan gewaschen. Man erhält einen braunen Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 76 mg (96 %)

Schmelzpunkt: 55°C (Zers.)

$\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{O}_3\text{PRh}_2$ (806.6)

Ber. C 59.57 H 5.12

Gef. C 58.98 H 5.24

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1580, 1519$ cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 8.30, 7.21$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.09 (m, 4 H, *meta*-H von C_6H_5), 6.96 (m, 2 H, *para*-H von C_6H_5), 6.60 (m, 6 H, *meta*-H und *para*-H von C_6H_5), 5.42 (s, 1 H, CH von acac), 1.88 (s, 6 H, CH_3 von acac), 0.73 [d, $J(\text{PH}) = 10.8$ Hz, 9 H, PMe_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 189.0$ (s, CO von acac), 170.7 [ddd, $J(\text{RhC}) = 29.6$ Hz, $J(\text{Rh}'\text{C}) = 21.0$ Hz, $J(\text{PC}) = 3.8$ Hz, CPh_2], 154.7 [d, $J(\text{PC}) = 2.9$ Hz, *ipso*-C von C_6H_5], 154.6 (s, *ipso*-C von C_6H_5), 131.8, 129.8, 128.3, 127.9, 127.2, 126.8, 125.8, 125.5, 125.4 (je s, C_6H_5), 100.9 (s, CH von acac), 23.2 (s, CH_3 von acac), 22.0 [d, $J(\text{PC}) = 40.7$ Hz, PMe_3]; das Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms von OPh konnte nicht exakt lokalisiert werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = -26.2$ [dd, $J(\text{RhP}) = 162.4$, $J(\text{Rh}'\text{P}) = 61.0$ Hz].

43. Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (21) mit Me_3SiCl – Alternative Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (18)

Eine Lösung von 54 mg (0.07 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (21) in 10 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit 8 μl (0.07 mmol) Me_3SiCl versetzt und 1 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand zweimal mit je 3 ml Pentan/Diethylether (1:1) gewaschen. Man erhält einen rotbraunen Feststoff, der im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 47 mg (94 %)

44. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Br}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (30)

a) Eine Lösung von 132 mg (0.16 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (21) in 20 ml Toluol wird bei -50°C tropfenweise mit 21 μl (0.16 mmol) Me_3SiBr versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemperatur 30 min gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der verbleibende Rückstand zweimal mit je 2 ml Diethylether gewaschen und bei -60°C aus 5 ml Aceton umkristallisiert. Nach 15 h erhält man dunkelrote Kristalle, die im Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 118 mg (92%)

b) Eine Lösung von 56 mg (0.07 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (15) in 25 ml Aceton wird in Gegenwart von 15 mg (0.15 mmol) NaBr 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit je 20 ml Pentan/Dichlormethan (1:1) extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der verbleibende Feststoff bei -60°C aus 3 ml Aceton umkristallisiert. Nach 15 h erhält man dunkelrote Kristalle, die im Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 53 mg (89%)

Schmelzpunkt: 144°C (Zers.)

C ₃₄ H ₃₆ BrO ₂ PRh ₂ (793.4)	Ber.	C 51.47	H 4.57
	Gef.	C 51.07	H 4.57

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1580, 1522 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): $\delta = 7.96$ (m, 4 H, *ortho*-H von C₆H₅), 7.20 (m, 6 H, *meta*- und *para*-H von C₆H₅), 7.04 (m, 4 H, *ortho*-H von C₆H₅), 6.71 (m, 6 H, *meta*- und *para*-H von C₆H₅), 5.80 (s, 1 H, CH von acac), 2.23 (s, 6 H, CH₃ von acac), 0.92 [dd, $J(\text{PH}) = 10.8$, $J(\text{RhH}) = 0.6 \text{ Hz}$, PCH₃].

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.6 MHz): $\delta = 189.3$ (s, CO von acac), 174.1 [ddd, $J(\text{RhC}) = 30.5 \text{ Hz}$, $J(\text{Rh}'\text{C}) = 21.0 \text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 4.8 \text{ Hz}$, CPh₂], 153.3 [d, $J(\text{PC}) = 1.9 \text{ Hz}$, *ipso*-C von C₆H₅], 153.2 (s, *ipso*-C von C₆H₅), 127.6, 127.1, 126.6, 125.7, 125.5, 124.7 (je s, C₆H₅), 100.8 [d, $J(\text{RhC}) = 1.9 \text{ Hz}$, CH von acac], 28.2 (s, CH₃ von acac), 22.0 [d, $J(\text{PC}) = 40.0 \text{ Hz}$, PCH₃].

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 162.0 MHz): $\delta = -27.3$ [dd, $J(\text{RhP}) = 157.7$, $J(\text{Rh}'\text{P}) = 64.4 \text{ Hz}$].

45. Darstellung von [Rh₂(κ^2 -acac)I(μ-CPh₂)₂(μ-PMe₃)] (31)

a) Analog zu der unter 44. a) beschriebenen Darstellung von [Rh₂(κ^2 -acac)Br(μ-CPh₂)₂(μ-PMe₃)] (30) kann [Rh₂(κ^2 -acac)I(μ-CPh₂)₂(μ-PMe₃)] (31) ausgehend von 99 mg (0.12 mmol) [Rh₂(κ^2 -acac)₂(μ-CPh₂)₂(μ-PMe₃)] (21) und 17 μl (0.12 mmol) Me₃SiI in 20 ml Toluol dargestellt werden. Man erhält dunkelbraune Kristalle, die im Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 96 mg (94%)

b) Eine Lösung von 71 mg (0.09 mmol) [Rh₂(κ^2 -acac)Cl(μ-CPh₂)₂(μ-PMe₃)] (18) in 25 ml Aceton wird mit 14 mg (0.09 mmol) NaI versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine allmähliche Trübung und ein Farbwechsel der Lösung von Rotbraun nach Dunkelbraun zu beobachten ist. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand zweimal mit je 20 ml Pentan/Dichlormethan (1:1) extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der verbleibende Feststoff bei -60°C aus 3 ml Aceton umkristallisiert. Nach 15 h erhält man dunkelbraune Kristalle, die im Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 59 mg (74%)

Schmelzpunkt: 116°C (Zers.)

 $C_{36}H_{36}IO_2PRh_2$ (840.4)

Ber. C 48.60 H 4.32

Gef. C 49.01 H 4.54

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 8.02 (m, 4 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.17 (m, 6 H, *meta*- und *para*-H von C_6H_5), 7.10 (m, 4 H, *ortho*-H von C_6H_5), 6.72 (m, 6 H, *meta*- und *para*-H von C_6H_5), 5.79 (s, 1 H, CH von acac), 2.22 (s, 6 H, CH_3 von acac), 0.92 [d, $J(PH) = 11.2$ Hz, PCH_3].

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): δ = 189.4 (s, CO von acac), 171.5 [ddd, $J(RhC) = 31.5$ Hz, $J(Rh'C) = 20.0$ Hz, $J(PC) = 4.3$ Hz, CPh_2], 153.1 (s, *ipso*-C von C_6H_5), 152.9 [d, $J(PC) = 1.9$ Hz, *ipso*-C von C_6H_5], 127.5, 127.1, 126.6, 125.8, 125.7, 125.3 (je s, C_6H_5), 100.7 (s, CH von acac), 28.2 (s, CH_3 von acac), 21.2 [d, $J(PC) = 41.0$ Hz, PCH_3].

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 162.0 MHz): δ = -22.3 [dd, $J(RhP) = 165.2$, $J(Rh'P) = 53.5$ Hz].

46. Darstellung von $[\{ Rh_2Cl_2(\mu-CPh_2)_2(\mu-PMe_3) \}_2]$ (**32**)

a) Eine Lösung von 518 mg (0.69 mmol) $[Rh_2(\kappa^2-acac)Cl(\mu-CPh_2)_2(\mu-PMe_3)]$ (**18**) in 70 ml Benzol wird mit 1 ml (7.88 mmol) Me_3SiCl versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, wird der verbleibende Rückstand zweimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält einen roten Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 436 mg (92%)

b) Analog zu der unter a) beschriebenen Synthese gelingt es, **32** ausgehend von 129 mg (0.16 mmol) $[Rh_2(\kappa^2-acac)_2(\mu-CPh_2)_2(\mu-PMe_3)]$ (**21**) und 230 μ l (1.81 mmol) Me_3SiCl darzustellen.

Ausbeute: 99 mg (91%)

Schmelzpunkt: 126°C (Zers.)

 $C_{58}H_{58}Cl_4P_2Rh_4$ (1370.5)

Ber. C 50.83 H 4.27

Gef. C 50.37 H 4.06

Molmasse (Benzol): $M = 1310$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz, 4 mmol/l): $\delta = 7.87, 7.66$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 6.83 (m, 4 H, *meta*-H von C_6H_5), 6.74 (m, 2 H, *para*-H von C_6H_5), 6.65 (m, 6 H, *meta*-H und *para*-H von C_6H_5), 0.88 [d, $J(\text{HP}) = 10.6$ Hz, PCH_3].

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz, 4 mmol/l): $\delta = 7.88, 7.66$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 6.75 (m, 12 H, *meta*- und *para*-H von C_6H_5), 0.89 [d, $J(\text{HP}) = 10.6$ Hz, PCH_3].

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz, 0.1 mmol/l): $\delta = 7.62$ (m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 6.70 (m, 12 H, *meta*- und *para*-H von C_6H_5), 0.69 [d, $J(\text{HP}) = 10.6$ Hz, PCH_3].

$^1\text{H-NMR}$ (d_8 -Toluol, 200 MHz, 2 mmol/l, 353 K): $\delta = 7.62, 7.43$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 6.85, 6.60 (je m, 12 H, *meta*- und *para*-H von C_6H_5), 0.88 [d, $J(\text{HP}) = 10.6$ Hz, PCH_3].

$^1\text{H-NMR}$ (d_8 -Toluol, 200 MHz, 2 mmol/l, 213 K): $\delta = 8.28, 7.75$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 6.86, 6.70 (je m, 12 H, *meta*- und *para*-H von C_6H_5), 1.11 [d, $J(\text{HP}) = 10.4$ Hz, PCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz, 4 mmol/l): $\delta = 187.8$ (m, CPh_2), 153.5 [d, $J(\text{PC}) = 3.8$ Hz, *ipso*-C von C_6H_5], 152.3 (s, *ipso*-C von C_6H_5), 128.5, 127.6, 127.5, 127.0, 126.9, 124.8 (je s, C_6H_5), 23.5 [d, $J(\text{PC}) = 40.0$ Hz, PCH_3].

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz, 4 mmol/l): $\delta = -24.9$ [br t, $J(\text{RhP}) = 109.4$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 81.0 MHz, 4 mmol/l): $\delta = -24.6$ [br t, $J(\text{RhP}) = 109.3$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 81.0 MHz, 0.1 mmol/l): $\delta = -20.4$ [t, $J(\text{RhP}) = 109.3$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 81.0 MHz, 8 mmol/l): $\delta = -23.1$ [br t, $J(\text{RhP}) = 109.4$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 81.0 MHz, 0.1 mmol/l): $\delta = -15.7$ [t, $J(\text{RhP}) = 109.3$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (d_8 -Toluol, 81.0 MHz, 2 mmol/l, 293 K): $\delta = -21.3$ [t, $J(\text{RhP}) = 111.9$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (d_8 -Toluol, 81.0 MHz, 2 mmol/l, 233 K): $\delta = -26.0$ (br m).

$^{31}\text{P-NMR}$ (d_8 -Toluol, 81.0 MHz, 2 mmol/l, 193 K): $\delta = -30.4$ [dd, $J(\text{RhP}) = 128.4$, $J(\text{Rh}'\text{P}) = 95.4$ Hz].

47. Darstellung von $[\text{Rh}_2\text{Br}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (33)

Eine Lösung von 100 mg (0.12 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (21) in 25 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit 31 μl (0.25 mmol) Me_3SiBr versetzt und 24 h gerührt. Hierbei beobachtet man einen allmählichen Farbumschlag von Rotbraun nach Rot. Die

flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt, der erhaltene Feststoff in 4 ml Aceton gelöst und bei -25°C aufbewahrt. Nach 2 d erhält man rote Kristalle, die im Vakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 88 mg (92%)

Schmelzpunkt: 63°C (Zers.)

$\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{Br}_2\text{PRh}_2$ (774.2)

Ber. C 44.99 H 3.78

Gef. C 44.14 H 4.23

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 7.43$ (m, 4 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.24, 6.80 (je m, 16 H, *ortho*-, *meta*- und *para*-H von C_6H_5), 1.08 [d, $J(\text{PC}) = 10.6$ Hz, PCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 188.6$ (m, CPh_2), 152.5 [d, $J(\text{PC}) = 3.8$ Hz, *ipso*-C von C_6H_5], 150.5 (s, *ipso*-C von C_6H_5), 129.0, 127.8, 127.4, 126.9, 126.7, 123.2 (je s, C_6H_5), 22.9 [d, $J(\text{PC}) = 40.0$ Hz, PCH_3].

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 162.0 MHz): $\delta = -18.3$ [t, $J(\text{RhP}) = 108.5$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 81.0 MHz, 193 K): $\delta = -17.5$ [t, $J(\text{RhP}) = 108.0$ Hz], -31.8 [br dd, $J(\text{RhP}) = 132.2$, $J(\text{Rh}'\text{P}) = 76.3$ Hz].

48. Darstellung von $[\text{Rh}_2\text{I}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**34**)

a) Analog zu der unter 47. beschriebenen Darstellung von $[\text{Rh}_2\text{Br}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**33**) kann $[\text{Rh}_2\text{I}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**34**) ausgehend von 214 mg (0.26 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**21**) und 67 μl (0.53 mmol) Me_3SiI in 20 ml Benzol dargestellt werden. Nach einer Reaktionsdauer von 2 h und entsprechender Aufarbeitung isoliert man **34** in Form von roten Kristallen.

Ausbeute: 205 mg (90%)

Schmelzpunkt: 80°C (Zers.)

$\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{I}_2\text{PRh}_2$ (868.1)

Ber. C 40.12 H 3.37

Gef. C 39.72 H 3.52

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz): δ = 7.54 (m, 4 H, *ortho*-H von C₆H₅), 7.24, 6.88, 6.75 (je m, 16 H, *ortho*-, *meta*- und *para*-H von C₆H₅), 1.02 [d, *J*(PC) = 10.5 Hz, PCH₃].

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 184.9 (m, CPh₂), 152.2 [d, *J*(PC) = 4.0 Hz, *ipso*-C von C₆H₅], 150.1 (s, *ipso*-C von C₆H₅), 128.8, 127.9, 127.4, 127.2, 126.9, 123.3 (je s, C₆H₅), 22.8 [d, *J*(PC) = 39.3 Hz, PCH₃].

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = -20.8 [t, *J*(RhP) = 105.2 Hz].

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 81.0 MHz, 193 K): δ = -22.1 [t, *J*(RhP) = 104.2 Hz].

**49. Umsetzung von [{Rh₂Cl₂(μ-CPh₂)₂(μ-PMe₃)₂] (32) mit [{(C₂H₄)₂Rh(μ-Cl)₂ }]:
Spektroskopischer Nachweis von
[ClRh(μ-CPh₂)₂(μ-PMe₃)Rh(μ-Cl)₂Rh(C₂H₄)₂] (35)**

Eine Lösung von 3 mg (0.002 mmol) [{Rh₂Cl₂(μ-CPh₂)₂(μ-PMe₃)₂] (32) in 0.5 ml C₆D₆ wird mit 1 mg (0.002 mmol) [{(C₂H₄)₂Rh(μ-Cl)₂ }] versetzt. Die anschließend durchgeführte NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt das Vorliegen der beiden Edukte und des Komplexes [ClRh(μ-CPh₂)₂(μ-PMe₃)Rh(μ-Cl)₂Rh(C₂H₄)₂] (35). Nach Zugabe von insgesamt 5 mg (0.01 mmol) [{(C₂H₄)₂Rh(μ-Cl)₂ }] zeigen die NMR-Spektren der Reaktionslösung, dass 32 vollständig umgesetzt ist. Die Isolierung von 35 durch Waschen oder Umkristallisation des nach Entfernen des Solvens erhältlichen Feststoffs gelingt nicht.

Spektroskopische Daten für Verbindung 35:

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 8.12, 7.74 (je m, 8 H, *ortho*-H von C₆H₅), 6.90, 6.66 (je m, 12 H, *meta*- und *para*-H von C₆H₅), 3.01 (br s, 8 H, C₂H₄), 1.10 [d, *J*(PC) = 10.2 Hz, 9 H, PCH₃].

³¹P-NMR (C₆D₆, 81.0 MHz): δ = -32.3 [dd, *J*(RhP) = 137.3, *J*(Rh'P) = 81.4 Hz].

50. Darstellung von [Rh₂(κ²-acac)₂(μ-CPh₂)₂(μ-PEt₃)] (36)

Eine Lösung von 152 mg (0.15 mmol) [Rh₂(κ²-acac)₂(μ-CPh₂)₂(μ-S*bi*Pr₃)] (10) in 50 ml Diethylether wird bei -30°C mit 67 μl (0.46 mmol) PEt₃ versetzt und nach Erwärmen auf 0°C

4 h gerührt. Dabei beobachtet man einen allmählichen Farbwechsel von Braun nach Rotbraun. Die Lösung wird im Vakuum auf ca. 5 ml konzentriert und bei -60°C gelagert. Nach 15 h erhält man rotbraune Kristalle, die im Vakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 80 mg (61%)

Schmelzpunkt: 48°C (Zers.)

$\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{O}_4\text{PRh}_2$ (854.6)

Ber. C 59.03 H 5.78

Gef. C 59.14 H 6.04

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1582, 1518 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 8.22, 7.38$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.10, 6.75 (je m, 12 H, *meta*- und *para*-H von C_6H_5), 5.58 (s, 2 H, CH von acac), 1.98 (s, 12 H, CH_3 von acac), 1.56 (m, 6 H, PCH_2), 0.73 (m, 9 H, PCH_2CH_3).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 253 K): $\delta = 7.86, 7.11, 6.82, 6.64$ (je m, 20 H, C_6H_5), 5.66 (s, 2 H, CH von acac), 2.07 (s, 12 H, CH_3 von acac), 1.36 (m, 6 H, PCH_2), 0.65 (m, 9 H, PCH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz, 253 K): $\delta = 187.7$ (s, CO von acac), 174.0 [t, $J(\text{RhC}) = 24.8$ Hz, CPh_2], 156.3 [d, $J(\text{PC}) = 1.9$ Hz, *ipso*-C von C_6H_5], 156.0 (s, *ipso*-C von C_6H_5), 127.4, 126.2, 125.9, 124.9, 123.8, 123.7 (je s, C_6H_5), 99.4 (s, CH von acac), 28.2 (s, CH_3 von acac), 21.5 [d, $J(\text{PC}) = 32.4$ Hz, PCH_2], 8.7 [d, $J(\text{PC}) = 5.7$ Hz, PCH_2CH_3].

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 162.0 MHz, 253 K): $\delta = 23.7$ [t, $J(\text{RhP}) = 102.5$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 81.0 MHz): $\delta = 0.0$ [t, $J(\text{RhP}) = 104.3$ Hz].

51. Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**10**) mit PnBu_3

Eine Lösung von 103 mg (0.10 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**10**) in 20 ml Diethylether wird bei -30°C mit 77 μl (0.31 mmol) PnBu_3 versetzt und nach Erwärmen auf 0°C 4 h gerührt. Dabei beobachtet man einen allmählichen Farbwechsel von Braun nach Rotbraun. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum zeigen die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren des verbleibenden Rückstands das Vorliegen eines Produktgemischs, wobei der Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PnBu}_3)]$ (**37**) (siehe 70.) das Hauptprodukt ist. Die Isolierung von **37** gelingt weder durch Chromatographie noch durch Kristallisation.

52. Thermolyse von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**21**)

Eine Lösung von 14 mg (0.02 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**21**) in 0.5 ml Toluol wird 2 h bei 80°C erhitzt. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt die Bildung eines komplexen Produktgemischs. Das Spektrum gibt darüber hinaus keinerlei Hinweise auf die Bildung des Komplexes $[(\text{Me}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$.

53. Darstellung von $[(\text{Et}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (**38**)

a) Eine Lösung von 469 mg (0.47 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**10**) in 70 ml Benzol wird mit 139 μl (0.95 mmol) PEt_3 versetzt und 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 10 ml Hexan suspendiert und die Suspension an Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe V, 10 cm) chromatographiert. Mit Hexan wird zunächst eine farblose Fraktion (die verworfen wird) und mit 100 ml Hexan/Diethylether (5:1) eine grünbraune Fraktion eluiert. Die letztere wird im Vakuum auf ca. 20 ml konzentriert. Nach 15 h bei -60°C wird ein grünbrauner Feststoff isoliert, der bei 0°C zweimal mit je 5 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 351 mg (86%)

b) Eine Lösung von 43 mg (0.05 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PEt}_3)]$ (**36**) in 50 ml Benzol wird bei Raumtemperatur 15 h gerührt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird der erhaltene Feststoff bei 0°C mit zweimal je 2 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 41 mg (95%)

Schmelzpunkt: 41°C (Zers.)

$\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{O}_4\text{PRh}_2$ (854.6)

Ber. C 59.03 H 5.78

Gef. C 59.17 H 6.01

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1582, 1516 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 8.04, 7.67 (je m, 8 H, *ortho*-H von C₆H₅), 7.29 (m, 6 H, *meta*- und *para*-H von C₆H₅), 6.96 (m, 2 H, *para*-H von C₆H₅), 6.87 (m, 4 H, *meta*-H von C₆H₅), 4.87 (s, 2 H, CH von acac), 1.86, 1.44 (je s, 12 H, CH₃ von acac), 1.24 (m, 6 H, PCH₂), 0.63 (m, 9 H, PCH₂CH₃).

¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): δ = 186.5, 184.0 (je s, CO von acac), 159.2 [ddd, *J*(RhC) = 38.7, *J*(Rh'C) = 29.5, *J*(PC) = 11.2 Hz, CPh₂], 148.5, 145.2 (je s, *ipso*-C von C₆H₅), 130.0, 129.9, 127.4, 126.7, 125.8, 125.5 (je s, C₆H₅), 98.8 (s, CH von acac), 27.9, 26.9 (je s, CH₃ von acac), 18.5 [dd, *J*(PC) = 21.4, *J*(RhC) = 3.1 Hz, PCH₂], 8.3 (s, PCH₂CH₃).

³¹P-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): δ = 17.3 [dd, *J*(RhP) = 264.9, *J*(Rh'P) = 4.8 Hz].

54. Darstellung von [(*n*Bu₃P)Rh(μ-CPh₂)₂Rh(κ²-acac)₂] (**39**)

a) Die Synthese von [(*n*Bu₃P)Rh(μ-CPh₂)₂Rh(κ²-acac)₂] (**39**) erfolgt wie für [(Et₃P)Rh(μ-CPh₂)₂Rh(κ²-acac)₂] (**38**) unter 53. a) beschriebenen, ausgehend von 146 mg (0.15 mmol) [Rh₂(κ²-acac)₂(μ-CPh₂)₂(μ-S*bi*Pr₃)] (**10**) und 73 μl (0.30 mmol) *Pn*Bu₃ in 10 ml Benzol. Man isoliert **39** als braunen Feststoff.

Ausbeute: 127 mg (91 %)

b) Analog zu der unter 53. b) beschriebenen Synthese von [(Et₃P)Rh(μ-CPh₂)₂Rh(κ²-acac)₂] (**38**) kann [(*n*Bu₃P)Rh(μ-CPh₂)₂Rh(κ²-acac)₂] (**39**) ausgehend von 38 mg (0.04 mmol) [Rh₂(κ²-acac)₂(μ-CPh₂)₂(μ-*Pn*Bu₃)] (**37**) in 50 ml Benzol sowie einer Reaktionsdauer von 40 h dargestellt werden.

Ausbeute: 34 mg (89%)

Schmelzpunkt: 85°C (Zers.)

C₄₈H₆₁O₄PRh₂ (938.8)

Ber. C 61.41 H 6.55

Gef. C 61.04 H 6.13

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 8.10, 7.68 (je m, 8 H, *ortho*-H von C₆H₅), 7.33, 6.88, (m, 12 H, C₆H₅), 4.88 (s, 2 H, CH von acac), 1.88, 1.44 (je s, 12 H, CH₃ von acac), 1.33-1.20 (m, 18 H, CH₂ von *Pn*Bu₃), 0.81 (m, 9 H, CH₃ von *Pn*Bu₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz, 253 K): $\delta = 185.8, 183.5$ (je s, CO von acac), 156.7 (m, CPh₂), 146.6, 144.1 (je s, *ipso*-C von C₆H₅), 128.8, 128.7, 127.4, 127.0, 126.1, 125.1 (je s, C₆H₅), 97.9 (s, CH von acac), 27.4, 26.2 (je s, CH₃ von acac), 25.1 [dd, $J(\text{PC}) = 21.0$ Hz, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, PCH₂], 24.2 [d, $J(\text{PC}) = 2.8$ Hz, CH₂ von P*n*Bu₃], 23.5 [d, $J(\text{PC}) = 3.8$ Hz, CH₂ von P*n*Bu₃], 13.4 (s, CH₃ von P*n*Bu₃).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C₆D₆, 81.0 MHz): $\delta = 10.4$ [dd, $J(\text{RhP}) = 269.5$, $J(\text{Rh}'\text{P}) = 5.1$ Hz].

55. Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit k von $[(\text{R}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ [$\text{R} = \text{Et}$ (38), $n\text{Bu}$ (39)] mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie – Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie (ΔG^\ddagger)

Die Reaktion einer Lösung von 5 mg (0.006 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PEt}_3)]$ (36) bzw. 7 mg (0.007 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-P*n*Bu}_3)]$ (37) in 0.5 ml C₆D₆ wird bei 293.6 K (36) bzw. 292.3 K (37) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Gemessen wird die Abnahme der Intensität des Protonsignals der Methingruppe des acac-Liganden mit der Zeit. Die Spektren werden in Zeitabständen von 30 min aufgenommen, bis eine Umsetzung von minimal 87.5% (drei Halbwertszeiten) erreicht ist. In beiden Fällen liegen die Punkte in den Diagrammen, in denen der natürliche Logarithmus der relativen Konzentration der verbrückenden Komplexe gegen die Zeit (in s) aufgetragen ist, auf einer Geraden. Der Wert der Reaktionsgeschwindigkeit k (in s⁻¹) kann durch die Bestimmung der Steigung der Geraden erhalten werden. Die Berechnung des Werts der freien Aktivierungsenthalpie erfolgt durch die Anwendung der Gleichung 1.

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln\left(\frac{k h}{k_B T}\right)$$

Gleichung 1: ΔG^\ddagger = freie Aktivierungsenthalpie (in J mol⁻¹); R = allgemeine Gaskonstante (8.3145 J K⁻¹ mol⁻¹); T = Temperatur (in K); k = Reaktionsgeschwindigkeit (in s⁻¹); h = Plancksche Konstante (6.6261×10^{-34} J s); k_B = Boltzmann-Konstante (1.3807×10^{-23} J K⁻¹).

Die in Tabelle 2-9 (Kapitel 2.3.2) aufgelisteten Werte sind die Mittelwerte von jeweils drei unabhängigen Messungen.

56. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_2\text{Ph})]$ (40)

Analog zu der unter 30. b) beschriebenen Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (21) kann $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_2\text{Ph})]$ (40) ausgehend von 81 mg (0.08 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (10) und 13 μl (0.09 mmol) PMe_2Ph in 10 ml Benzol dargestellt werden. Man isoliert 40 als rotbraunen Feststoff.

Ausbeute: 51 mg (71 %)

Schmelzpunkt: 106°C (Zers.)

$\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{O}_4\text{PRh}_2$ (874.6)

Ber. C 60.42 H 5.19

Gef. C 59.94 H 5.26

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1582, 1520 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 Hz): $\delta = 8.06, 7.31$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.03, 6.91, 6.67 (je m, 17 H, C_6H_5), 5.45 (s, 2 H, CH von acac), 1.92 (s, 12 H, CH_3 von acac), 1.58 [d, $J(\text{PH}) = 10.6 \text{ Hz}$, 6 H, PCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 188.3$ (s, CO von acac), 170.2 [dt, $J(\text{RhC}) = 24.8 \text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 4.8 \text{ Hz}$, CPh_2], 157.5 (s, *ipso*-C von CC_6H_5), 156.9 [d, $J(\text{PC}) = 2.9 \text{ Hz}$, *ipso*-C von CC_6H_5], 140.3 [d, $J(\text{PC}) = 52.4 \text{ Hz}$, *ipso*-C von PC_6H_5], 132.2 [d, $J(\text{PC}) = 2.9 \text{ Hz}$, *para*-C von PC_6H_5], 130.6 [d, $J(\text{PC}) = 9.5 \text{ Hz}$, *ortho*- oder *meta*-C von PC_6H_5], 128.3 [d, $J(\text{PC}) = 10.5 \text{ Hz}$, *ortho*- oder *meta*-C von PC_6H_5], 127.1, 126.6, 125.8, 125.6, 125.4, 124.9 (je s, CC_6H_5), 100.6 (s, CH von acac), 28.1 (s, CH_3 von acac), 20.4 [d, $J(\text{PC}) = 42.9 \text{ Hz}$, PCH_3].

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 162.0 MHz): $\delta = -35.9$ [t, $J(\text{RhP}) = 109.0 \text{ Hz}$].

57. Darstellung von $[(\text{MePh}_2\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (41)

Eine Lösung von 475 mg (0.48 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (10) in 30 ml Benzol wird mit 271 μl (1.44 mmol) PMePh_2 versetzt und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird der verbleibende Rückstand in 20 ml Hexan suspendiert und die Suspension an Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe V, 10 cm) chromatographiert. Mit Hexan wird zunächst eine farblose Fraktion (die verworfen wird) und

mit 100 ml Hexan/Diethylether (5:1) eine grünbraune Fraktion eluiert. Die letztere wird im Vakuum auf ca. 20 ml konzentriert und das Konzentrat auf -60°C abgekühlt. Nach 15 h wird ein grünbrauner Feststoff isoliert, der mit 5 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 387 mg (86%)

Schmelzpunkt: 79°C (Zers.)

$\text{C}_{49}\text{H}_{47}\text{O}_4\text{PRh}_2$ (936.7)

Ber. C 62.83 H 5.06

Gef. C 62.45 H 5.08

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1587, 1577, 1516 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7.90, 7.54, 7.28, 7.13, 7.02, 6.93, 6.81$ (je m, 30 H, C_6H_5), 4.87 (s, 2 H, CH von acac), 1.85, 1.43 (je s, 12 H, CH_3 von acac), 1.32 [dd, $J(\text{PH}) = 7.3$, $J(\text{RhH}) = 1.8 \text{ Hz}$, 3 H, PCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 186.6, 184.2$ (je s, CO von acac), 160.6 (m, CPh_2), 148.0, 145.1 (je s, *ipso*-C von CC_6H_5), 136.5 [dd, $J(\text{PC}) = 38.1$, $J(\text{RhC}) = 3.8 \text{ Hz}$, *ipso*-C von PC_6H_5], 132.8 [d, $J(\text{PC}) = 13.3 \text{ Hz}$, *ortho*- oder *meta*-C von PC_6H_5], 132.4 [d, $J(\text{PC}) = 11.4 \text{ Hz}$, *ortho*- oder *meta*-C von PC_6H_5], 129.7, 129.6, 127.7, 127.6, 126.8, 126.0, 125.7 (je s, *para*-C von PC_6H_5 und *ortho*-, *meta*- und *para*-C von CC_6H_5), 98.8 (s, CH von acac), 27.8, 26.9 (je s, CH_3 von acac), 14.4 [dd, $J(\text{PC}) = 25.8$, $J(\text{RhC}) = 2.9 \text{ Hz}$, PCH_3].

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 16.5$ [dd, $J(\text{RhP}) = 281.4$, $J(\text{Rh}'\text{P}) = 5.1 \text{ Hz}$].

58. Thermolyse von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_2\text{Ph})]$ (**40**)

Eine Lösung von 11 mg (0.01 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_2\text{Ph})]$ (**40**) in 0.5 ml Toluol wird 2 h bei 80°C erhitzt. Die $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt die Bildung eines komplexen Produktgemisches. Das Spektrum gibt darüber hinaus keinerlei Hinweise auf die Bildung des Komplexes $[(\text{Me}_2\text{PhP})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$.

59. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_2\text{Ph})]$ (42**)**

Analog zu der unter 43. beschriebenen Synthese von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**18**) kann $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_2\text{Ph})]$ (**42**) ausgehend von 60 mg (0.07 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_2\text{Ph})]$ (**40**) und 9 μl (0.07 mmol) Me_3SiCl in 10 ml Benzol dargestellt werden. Man isoliert **42** als orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 52 mg (93%)

Schmelzpunkt: 63°C (Zers.)

 $\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{ClO}_2\text{PRh}_2$ (811.0)

Ber. C 57.76 H 4.72

Gef. C 57.39 H 5.08

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1576, 1522 \text{ cm}^{-1}$. **$^1\text{H-NMR}$** (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 7.93$ (m, 4 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.37, 7.22, 7.13, 6.66, 6.58 (je m, 21 H, C_6H_5), 5.81 (s, 1 H, CH von acac), 2.26 (s, 6 H, CH_3 von acac), 1.15 [d, $J(\text{PH}) = 10.8 \text{ Hz}$, 6 H, PCH_3]. **$^{13}\text{C-NMR}$** (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 189.2$ (s, CO von acac), 174.6 [ddd, $J(\text{RhC}) = 30.5$, $J(\text{Rh}'\text{C}) = 20.0$, $J(\text{PC}) = 3.8 \text{ Hz}$, CPh_2], 154.0 (s, *ipso*-C von CC_6H_5), 132.0 [d, $J(\text{PC}) = 55.3 \text{ Hz}$, *ipso*-C von PC_6H_5], 129.8 [d, $J(\text{PC}) = 2.9 \text{ Hz}$, *para*-C von PC_6H_5], 129.1 [d, $J(\text{PC}) = 9.5 \text{ Hz}$, *ortho*- oder *meta*-C von PC_6H_5], 128.6 [d, $J(\text{PC}) = 10.5 \text{ Hz}$, *ortho*- oder *meta*-C von PC_6H_5], 127.8, 127.1, 126.6, 125.6, 125.5, 124.6 (je s, C_6H_5), 101.1 (s, CH von acac), 28.1 (s, CH_3 von acac), 18.7 [d, $J(\text{PC}) = 43.9 \text{ Hz}$, PCH_3]. **$^{31}\text{P-NMR}$** (CD_2Cl_2 , 162.0 MHz): $\delta = -29.3$ [dd, $J(\text{RhP}) = 152.6$, $J(\text{Rh}'\text{P}) = 69.8 \text{ Hz}$].**60. Darstellung von $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_2\text{Ph})\}_2]$ (**43**)**

Analog zu der unter 46. beschriebenen Darstellung von $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\}_2]$ (**32**) kann $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_2\text{Ph})\}_2]$ (**43**) ausgehend von 82 mg (0.09 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_2\text{Ph})]$ (**40**) und 1 ml (7.88 mmol) Me_3SiCl in 30 ml Benzol dargestellt werden. Nach Waschen bei 0°C mit dreimal je 3 ml Diethylether erhält man **43** in Form eines rotbraunen Feststoffs.

Ausbeute: 47 mg (67%)

Schmelzpunkt: 118°C (Zers.)

 $C_{34}H_{31}Cl_2PRh_2$ (747.3)

Ber. C 54.65 H 4.18

Gef. C 54.30 H 4.25

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 7.52, 7.38, 7.31, 7.23, 6.84, 6.74$ (je m, 25 H, C_6H_5), 1.38 [d, $J(PC) = 10.6$ Hz, 6 H, PCH_3].

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 187.0$ (m, CPh_2), 153.2 [d, $J(PC) = 3.8$ Hz, *ipso*-C von CC_6H_5], 151.7 (s, *ipso*-C von CC_6H_5), 131.3 [d, $J(PC) = 2.9$ Hz, *para*-C von PC_6H_5], 129.8 [d, $J(PC) = 9.5$ Hz, *ortho*- oder *meta*-C von PC_6H_5], 129.4 [d, $J(PC) = 10.5$ Hz, *ortho*- oder *meta*-C von PC_6H_5], 128.8, 127.7, 127.3, 126.7, 126.6, 123.6 (je s, C_6H_5), 19.9 [d, $J(PC) = 43.9$ Hz, PCH_3]; das Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms von PC_6H_5 konnte nicht exakt lokalisiert werden.

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 162.0 MHz): $\delta = -17.0$ [br t, $J(RhP) = 101.7$ Hz].

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 81.0 MHz, 193 K): $\delta = -28.6$ [dd, $J(RhP) = 139.8$, $J(Rh'P) = 68.6$ Hz].

61. Darstellung von $[Rh_2Cl_2(\mu-CPh_2)_2(\mu-PEt_3)]$ (44)

Eine Lösung von 132 mg (0.17 mmol) $[Rh_2(\kappa^2-acac)Cl(\mu-CPh_2)_2(\mu-PEt_3)]$ (19) in 20 ml Benzol wird mit 5 ml (39.4 mmol) Me_3SiCl versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, wird der verbleibende Rückstand zweimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält einen roten Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 103 mg (85%)

Schmelzpunkt: 85°C (Zers.)

 $C_{32}H_{35}Cl_2PRh_2$ (727.3)

Ber. C 52.84 H 4.85

Gef. C 53.11 H 5.09

1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7.80, 7.57$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 6.70 (m, 10 H, *meta*- und *para*-H von C_6H_5), 6.59 (m, 2 H, *para*-H von C_6H_5), 0.77 (m, 15 H, PCH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 186.7$ (m, CPh_2), 153.7 [d, $J(\text{PC}) = 2.9$ Hz, *ipso*-C von C_6H_5], 151.8 (s, *ipso*-C von C_6H_5), 128.6, 128.3, 127.7, 127.4, 127.0, 123.5 (je s, C_6H_5), 22.0 [d, $J(\text{PC}) = 34.3$ Hz, PCH_2], 9.3 [d, $J(\text{PC}) = 4.8$ Hz, PCH_2CH_3].

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 4.8$ [t, $J(\text{RhP}) = 102.5$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 81.0 MHz, 193 K): $\delta = 6.0$ [t, $J(\text{RhP}) = 99.0$ Hz].

62. Umsetzung von $[(\text{Et}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (**38**) mit Me_3SiCl und HCl

a) Eine Lösung von 32 mg (0.04 mmol) $[(\text{Et}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (**38**) in 0.5 ml C_6D_6 wird mit 140 μl (1.10 mmol) Me_3SiCl versetzt und nach 24 h Stehenlassen bei Raumtemperatur $^1\text{H-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Man findet ausschließlich die Resonanzen für das Edukt.

b) In eine Lösung von 21 mg (0.02 mmol) $[(\text{Et}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (**38**) in 0.5 ml C_6D_6 wird bei Raumtemperatur für 5 s ein Strom von HCl -Gas eingeleitet. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt das Vorliegen eines komplexen Produktgemischs. Durch Vergleich der Signale im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum mit dem Phosphorsignal von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PEt}_3)]$ (**44**), kann **44** unter den Produkten eindeutig identifiziert werden.

63. Darstellung von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-P}i\text{Pr}_3)]$ (**45**)

Eine Lösung von 105 mg (0.12 mmol) $[(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ in 100 ml Benzol wird bei Raumtemperatur unter starkem Rühren mit 7.32 ml (1.17 mmol) einer benzolischen HCl -Lösung ($c = 0.16$ mol/l) versetzt, wobei sich nach ca. 30 s die Farbe der Reaktionslösung von Grünbraun nach Rot ändert. Alles Flüchtige wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand bei 0°C dreimal mit je 3 ml Diethylether gewaschen. Man erhält einen rotbraunen Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 82 mg (91%)

Schmelzpunkt: 119°C (Zers.)

C ₃₅ H ₄₁ Cl ₂ PRh ₂ (769.4)	Ber.	C 54.64	H 5.37
	Gef.	C 54.85	H 5.40

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz, 263 K): δ = 7.47, 7.22, 7.10, 6.73 (je m, 20 H, C₆H₅), 1.45-1.10 (m, 21 H, PCHCH₃).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.6 MHz, 263 K): δ = 180.7 [t, J(RhC) = 28.6 Hz, CPh₂], 152.4, 152.1 (je s, *ipso*-C von C₆H₅), 127.8, 127.3, 127.1, 127.0, 126.1, 122.9 (je s, C₆H₅), 28.4 (m, PCHCH₃), 20.7 (m, PCHCH₃).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 162.0 MHz, 263 K): δ = 14.9 [t, J(RhP) = 92.6 Hz].

64. Umsetzung von [(MePh₂P)Rh(μ-CPh₂)₂Rh(κ²-acac)₂] (41) mit Me₃SiCl und HCl

a) Eine Lösung von 20 mg (0.02 mmol) [(MePh₂P)Rh(μ-CPh₂)₂Rh(κ²-acac)₂] (41) in 1 ml Benzol wird mit 1.00 ml (7.88 mmol) Me₃SiCl versetzt. Nach 24 h Rühren der Reaktionslösung bei Raumtemperatur zeigt die ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung ausschließlich das Vorliegen des Edukts an.

b) Eine Lösung von 98 mg (0.10 mmol) [(MePh₂P)Rh(μ-CPh₂)₂Rh(κ²-acac)₂] (41) in 100 ml Benzol wird mit 6.54 ml (1.05 mmol) einer benzolischen HCl-Lösung (c = 0.16 mol/l) versetzt, wobei sich nach ca. 5 min die Farbe der Reaktionslösung von Rotbraun nach Rot ändert. Alles Flüchtige wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Man findet ein komplexes Produktgemisch, welches sich weder durch fraktionierende Kristallisation noch mit Hilfe chromatographischer Methoden auftrennen läßt. Versuche, durch Variation des Lösungsmittelvolumens oder der Menge an zugefügter HCl-Lösung die Selektivität der Reaktion zu erhöhen, schlagen fehl.

65. Umsetzung von [(Ph₃P)Rh(μ-CPh₂)₂Rh(κ²-acac)₂] mit HCl:

Spektroskopischer Nachweis von [Rh₂Cl₂(μ-CPh₂)₂(μ-PPh₃)] (46)

Eine Lösung von 139 mg (0.14 mmol) [(Ph₃P)Rh(μ-CPh₂)₂Rh(κ²-acac)₂] in 100 ml Benzol wird mit 8.7 ml (1.39 mmol) einer benzolischen HCl-Lösung (c = 0.16 mol/l) versetzt. Nach

2 min Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Laut den ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren des verbleibenden Rückstands liegt ein komplexes Produktgemisch vor, welches den Komplex $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PPh}_3)]$ (**46**) als Hauptprodukt (ca. 80%) enthält. Es gelingt weder durch Kristallisation noch durch Chromatographie, **46** in reiner Form zu erhalten.

Spektroskopische Daten für Verbindung **46**:

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 191.2$ [t, $J(\text{RhC}) = 28.6$ Hz, CPh_2], 152.4, 151.6 (je s, *ipso*-C von CC_6H_5); die Signale der *ortho*-, *meta*- und *para*-Kohlenstoffatome von CC_6H_5 sowie die Kohlenstoffresonanzen von PC_6H_5 konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 162.0 MHz): $\delta = 9.8$ [t, $J(\text{RhP}) = 103.6$ Hz].

66. Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**7**) mit AsPh_3 und AsiPr_3

Eine Lösung von 25 mg (0.03 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**7**) in 0.5 ml C_6D_6 wird mit 83 mg (0.27 mmol) AsPh_3 versetzt und die Reaktionslösung ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Weder nach 3 d Stehenlassen noch nach 10 Stunden Erwärmen der Reaktionslösung auf 60°C ist eine Umsetzung festzustellen.

Die analoge Umsetzung von **7** mit AsiPr_3 führt zum gleichen Ergebnis.

67. Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**10**) mit AsPh_3 und AsiPr_3

Eine Lösung von 40 mg (0.04 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**10**) in 0.5 ml C_6D_6 wird mit 124 mg (0.41 mmol) AsPh_3 versetzt und die Reaktionslösung ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Weder nach 3 d Stehenlassen bei Raumtemperatur noch nach 10 h Erwärmen auf 60°C ist eine Reaktion festzustellen.

Die analoge Umsetzung von **10** mit AsiPr_3 führt zum gleichen Ergebnis.

68. Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit AsMe_3

Eine Lösung von 38 mg (0.04 mmol) $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ in 5 ml Toluol wird bei -78°C mit 5 μl (0.04 mmol) AsMe_3 versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemperatur noch 10 min gerührt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des nach Abdestillieren des Solvens erhältlichen Rückstands zeigt neben den Signalen des Eduktkomplexes das Vorliegen eines komplexen Produktgemischs.

69. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$ (47)

Eine Suspension von 553 mg (0.56 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**10**) in 20 ml Hexan wird mit 108 μl (1.0 mmol) AsMe_3 versetzt und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach 15 h Stehenlassen bei -78°C wird die überstehende Lösung abdekantiert und der verbleibende Rückstand dreimal mit je 3 ml Hexan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhält man einen hellbraunen Feststoff.

Ausbeute: 408 mg (85%)

Schmelzpunkt: 105°C (Zers.)

$\text{C}_{39}\text{H}_{43}\text{AsO}_4\text{Rh}_2$ (856.5)

Ber. C 54.69 H 5.06

Gef. C 54.44 H 5.11

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1581, 1518 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 8.23, 7.32$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), $7.05, 6.73$ (je m, 12 H, *meta*- und *para*-H von C_6H_5), 5.50 (s, 2 H, CH von acac), 1.95 (s, 12 H, CH_3 von acac), 0.88 (s, 9 H, AsCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz, 233K): $\delta = 188.0$ (s, CO von acac), 172.7 (t, $J(\text{RhC}) = 22.4$ Hz, CPh_2), $155.1, 154.9$ (je s, *ipso*-C von C_6H_5), $126.9, 126.1, 125.8, 124.9, 124.4, 124.2$ (je s, C_6H_5), 99.5 (s, CH von acac), 27.8 (s, CH_3 von acac), 18.0 (s, AsCH_3).

MS (FAB, 2-Nitrophenyl-octylether): m/z (I_r) = 856 (12, M^+), 736 (100, $\text{M}^+ - \text{AsMe}_3$).

70. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PnBu}_3)]$ (37)

Eine Lösung von 67 mg (0.08 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$ (47) in 10 ml Toluol wird bei -50°C mit 19 μl (0.08 mmol) PnBu_3 versetzt und anschließend 20 min unter vermindertem Druck bei 0°C gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man einen braunen Feststoff, welcher bei 0°C mit 2 ml Pentan gewaschen und getrocknet wird.

Ausbeute: 65 mg (89 %)

Schmelzpunkt: 69°C (Zers.)

$\text{C}_{48}\text{H}_{61}\text{O}_4\text{PRh}_2$ (938.8)

Ber. C 61.41 H 6.55

Gef. C 61.10 H 6.40

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1586, 1518 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 253 K): $\delta = 7.86$ (m, 4 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.09, 6.86, 6.64 (je m, 16 H, C_6H_5), 5.67 (s, 2 H, CH von acac), 2.07 (s, 12 H, CH_3 von acac), 1.26, 1.00 (je m, 18 H, CH_2 von PnBu_3), 0.74 (m, 9 H, CH_3 von PnBu_3).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 8.23, 7.41$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.09, 6.74 (je m, 12 H, *meta*- und *para*-H von C_6H_5), 5.60 (s, 2 H, CH von acac), 2.01 (s, 12 H, CH_3 von acac), 1.60, 1.34, 1.12 (je m, 18 H, CH_2 von PnBu_3), 0.81 (m, 9 H, CH_3 von PnBu_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz, 253 K): $\delta = 187.9$ (s, CO von acac), 174.0 [t, $J(\text{RhC}) = 24.1$ Hz, CPh_2], 156.4 [d, $J(\text{PC}) = 1.9$ Hz, *ipso*-C von C_6H_5], 156.2 (je s, *ipso*-C von C_6H_5), 132.5, 130.0, 128.3, 127.4, 126.3, 126.0, 125.0, 124.1, 123.9 (je s, C_6H_5), 99.6 (s, CH von acac), 29.4 [d, $J(\text{PC}) = 31.5$ Hz, PCH_2], 28.3 (s, CH_3 von acac), 26.7 [d, $J(\text{PC}) = 4.8$ Hz, CH_2 von PnBu_3], 23.3 [d, $J(\text{PC}) = 16.2$ Hz, CH_2 von PnBu_3], 13.5 (s, CH_3 von PnBu_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 162.0 MHz, 253 K): $\delta = 13.6$ [t, $J(\text{RhP}) = 103.6$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 81.0 MHz): $\delta = -9.6$ [t, $J(\text{RhP}) = 104.3$ Hz].

71. Alternative Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PEt}_3)]$ (36)

Die Synthese von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PEt}_3)]$ (36) erfolgt analog zu derjenigen von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PnBu}_3)]$ (37) ausgehend von 372 mg (0.43 mmol)

$[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$ (**47**) und 63 μl (0.43 mmol) PEt_3 . Man isoliert **36** als rotbraunen Feststoff.

Ausbeute: 365 mg (98%)

72. Alternative Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_2\text{Ph})]$ (**40**)

Die Synthese von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_2\text{Ph})]$ (**40**) erfolgt analog zu derjenigen von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-P}n\text{Bu}_3)]$ (**37**) ausgehend von 242 mg (0.28 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$ (**47**) und 40 μl (0.28 mmol) PMe_2Ph . Man isoliert **40** als rotbraunen Feststoff.

Ausbeute: 227 mg (92%)

73. Darstellung von $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$ (**48**)

Eine Lösung von 76 mg (0.09 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$ (**47**) in 10 ml Benzol wird mit 12 μl (0.10 mmol) Me_3SiCl versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der verbleibende braune Feststoff zweimal mit je 5 ml Pentan/Diethylether (10:1) gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 62 mg (88%)

Schmelzpunkt: 105°C (Zers.)

$\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{AsClO}_2\text{Rh}_2$ (792.8)

Ber. C 51.51 H 4.58

Gef. C 51.12 H 4.58

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1580, 1519 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 8.36, 7.42$ (je m, 8 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.04 (m, 4 H, *meta*-H von C_6H_5), 6.91 (m, 2 H, *para*-H von C_6H_5), 6.63 (m, 6 H, *meta*-H und *para*-H von C_6H_5), 5.41 (s, 1 H, CH von acac), 1.89 (s, 6 H, CH_3 von acac), 0.62 (s, 9 H, AsCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 189.1$ (s, CO von acac), 178.2 [dd, $J(\text{RhC}) = 27.2$ Hz, $J(\text{Rh}'\text{C}) = 20.0$ Hz, CPh_2], 154.7, 153.9 (je s, *ipso*-C von C_6H_5), 127.7, 127.3, 126.7, 126.4, 126.2, 124.9 (je s, C_6H_5), 101.0 (s, CH von acac), 28.0 (s, CH_3 von acac), 18.6 (s, AsCH_3).

74. Darstellung von $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)\}_2]$ (**49**)

a) Eine Lösung von 82 mg (0.10 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$ (**47**) in 2 ml Benzol wird mit 2 ml (15.7 mmol) Me_3SiCl versetzt und anschließend 4 h gerührt. Dabei beobachtet man eine allmähliche Bildung eines rotbraunen Feststoffs und eine Aufhellung der Lösung. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der verbleibende Rückstand mit 2 ml Benzol und zweimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen. Man erhält einen rotbraunen Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 63 mg (90%)

b) Analog zu der unter a) beschriebenen Synthese gelingt es, **49** ausgehend von 75 mg (0.09 mmol) $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$ (**48**) und 2 ml (15.7 mmol) Me_3SiCl darzustellen.

Ausbeute: 63 mg (91%)

Schmelzpunkt: 120°C (Zers.)

$\text{C}_{58}\text{H}_{58}\text{As}_2\text{Cl}_4\text{Rh}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ (1614.6)

Ber. C 52.07 H 4.37

Gef. C 51.76 H 4.48

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 7.75$ (m, 4 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.24, 6.86, 6.76 (je m, 16 H, C_6H_5), 1.19 (s, AsCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 153.2$, 152.4 (je s, *ipso*-C von C_6H_5), 128.4, 128.2, 127.6, 127.2, 126.7, 126.4, 124.7 (je s, C_6H_5), 20.5 (s, AsCH_3); das Signal für die CPh_2 -Kerne konnte nicht exakt lokalisiert werden.

75. Darstellung von $[(\eta^2\text{-H}_3\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (50)

Eine Lösung von 130 mg (0.14 mmol) $[(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ in 15 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur mit 175 μl (1.44 mmol) 2-Butinsäureethylester versetzt und die Reaktionsmischung 5 d gerührt. Dabei beobachtet man eine allmähliche Bildung eines gelben Feststoffs und eine Aufhellung der Reaktionslösung von Dunkelrot nach Hellrot. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der verbleibende Rückstand in Hexan suspendiert und die Suspension an Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe V, 10 cm) chromatographiert. Mit Hexan wird zunächst eine farblose Fraktion erhalten, die verworfen wird. Danach wird mit Hexan/Diethylether (10:1) eine rote Fraktion eluiert, die auf -78°C abgekühlt wird. Nach 1 d isoliert man einen orangefarbenen Feststoff, der zweimal mit 3 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 93 mg (76%)

Schmelzpunkt: 180°C (Zers.)

$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{Rh}_2$ (848.6)

Ber. C 59.45 H 4.99

Gef. C 59.15 H 4.93

IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1869$, $\nu(\text{CO}) = 1705$, $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1585$, 1579, 1518 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 7.56$, 7.41, 7.28, 7.18, 7.03, 6.89 (je m, 20 H, C_6H_5), 4.73, 4.68 (je s, 2 H, CH von acac), 4.31 [q, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 2 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 2.36 [d, $J(\text{RhH}) = 2.6$ Hz, 3 H, $\equiv\text{CCH}_3$], 1.94, 1.93, 1.43, 1.23 (je s, 12 H, CH_3 von acac), 1.31 [t, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 3 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$].

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 186.1$, 185.9, 184.6 (je s, CO von acac), 185.4 [dd, $J(\text{RhC}) = 31.5$, $J(\text{Rh}'\text{C}) = 28.5$ Hz, CPh_2], 184.9 [dd, $J(\text{RhC}') = 32.6$, $J(\text{Rh}'\text{C}') = 28.5$ Hz, $\text{C}'\text{Ph}_2$], 157.9 [d, $J(\text{RhC}) = 2.0$ Hz, CO_2Et], 153.8, 153.4, 151.5, 149.6 (s, *ipso*-C von C_6H_5), 138.1 [d, $J(\text{RhC}) = 26.4$ Hz, $\equiv\text{CCH}_3$], 130.4, 130.2, 130.1, 129.8, 126.5, 126.3, 126.1, 126.0, 125.9, 125.7, 125.6, 125.4 (je s, C_6H_5), 121.6 [d, $J(\text{RhC}) = 22.4$ Hz, $\equiv\text{CCO}_2\text{Et}$], 98.1, 98.0 (je s, CH von acac), 61.8 (s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 27.6, 27.0, 26.5 (je s, CH_3 von acac), 14.2, 13.2 (je s, $\equiv\text{CCH}_3$ und $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

76. Darstellung von $[(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CCH}_3)\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (51)

Eine entgaste Lösung von 138 mg (0.15 mmol) $[(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ in 20 ml Aceton wird bei Raumtemperatur unter eine Propin-Atmosphäre gebracht und 10 h gerührt. Dabei beobachtet man eine allmähliche Trübung der Reaktionslösung und eine Aufhellung von Dunkelrot nach Hellrot. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der verbleibende Rückstand in Hexan suspendiert und die Suspension an Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe V, 10 cm) chromatographiert. Mit Hexan wird zunächst eine gelbe Fraktion erhalten, die verworfen wird. Danach wird mit Hexan/Diethylether (5:1) eine rote Fraktion eluiert. Diese wird im Vakuum vom Solvens befreit, der verbleibende Rückstand bei -30°C zweimal mit jeweils 3 ml Pentan gewaschen und aus 10 ml Pentan/Aceton (10:1) bei -78°C umkristallisiert. Nach 2 d isoliert man einen orangefarbenen Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 90 mg (75%)

Schmelzpunkt: 150°C (Zers.) $\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{Rh}_2$ (776.5)

Ber. C 60.32 H 4.93

Gef. C 60.09 H 4.83

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1579, 1517 \text{ cm}^{-1}$. **$^1\text{H-NMR}$** (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 7.48, 7.36, 7.16, 7.08, 6.91, 6.87$ (je m, 20 H, C_6H_5), 6.91 (m, 1 H, $\equiv\text{CH}$), 4.68, 4.67 (je s, 2 H, CH von acac), 2.50 (m, 3 H, $\equiv\text{CCH}_3$), 1.93, 1.92, 1.33, 1.27 (je s, 12 H, CH_3 von acac). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 186.0, 185.9, 184.6, 184.5$ (je s, CO von acac), 180.6 (m, CPh_2), 153.9, 153.8, 151.4, 150.8 (s, *ipso*-C von C_6H_5), 135.7 [d, $J(\text{RhC}) = 23.6 \text{ Hz}$, $\equiv\text{CCH}_3$], 130.4, 130.2, 129.6, 126.4, 126.1, 125.8, 125.4, 125.3, 125.2, 125.0 (je s, C_6H_5), 119.5 [d, $J(\text{RhC}) = 20.8 \text{ Hz}$, $\equiv\text{CH}$], 98.1, 97.9 (je s, CH von acac), 27.7, 27.6, 26.8 (je s, CH_3 von acac), 12.6 (s, $\equiv\text{CCH}_3$).**77. Darstellung von $[(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CPh})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (52)**

Eine Lösung von 140 mg (0.16 mmol) $[(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ in 15 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur mit 175 μl (1.56 mmol) Phenylacetylen versetzt und

die Reaktionsmischung 4 h gerührt. Dabei beobachtet man eine allmähliche Trübung der Reaktionslösung und eine Aufhellung von Dunkelrot nach Hellrot. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der verbleibende Rückstand in Hexan suspendiert und die Suspension an Al₂O₃ (neutral, Aktivitätsstufe V, 10 cm) chromatographiert. Mit Hexan wird zunächst eine farblose Fraktion erhalten, die verworfen wird. Danach wird mit Hexan/Diethylether (10:1) eine rote Fraktion eluiert. Diese wird auf 10 ml eingengt und auf -78°C abgekühlt. Nach 1 d isoliert man einen orangefarbenen Feststoff, der zweimal mit 3 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 67 mg (51 %)

Schmelzpunkt: 140°C (Zers.)

C₄₄H₄₀O₄Rh₂ (838.6)

Ber. C 63.02 H 4.81

Gef. C 63.04 H 5.11

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1585, 1577, 1515 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): $\delta = 7.76$ [d, $J(\text{RhH}) = 4.1 \text{ Hz}$, 1 H, $\equiv\text{CH}$], 7.64, 7.42, 7.26, 7.04, 6.89, 6.67 (je m, 25 H, C₆H₅), 4.75, 4.73 (je s, 2 H, CH von acac), 1.99, 1.95, 1.50, 1.23 (je s, 12 H, CH₃ von acac).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.6 MHz): $\delta = 186.4, 185.8, 184.8, 184.5$ (je s, CO von acac), 184.4 [dd, $J(\text{RhC}) = 32.5, J(\text{Rh}'\text{C}) = 28.5 \text{ Hz}$, CPh₂], 181.9 [dd, $J(\text{RhC}') = 31.5, J(\text{Rh}'\text{C}') = 28.5 \text{ Hz}$, C'Ph₂], 164.5, 153.5, 151.0, 150.4 [s, *ipso*-C von C(C₆H₅)₂], 137.5 [d, $J(\text{RhC}) = 23.4 \text{ Hz}$, $\equiv\text{CPh}$], 131.8, 131.7, 130.5, 130.4, 129.9, 129.6, 129.5, 128.2, 126.3, 126.2, 126.1, 125.9, 125.5, 125.4, 125.3, 124.9 (je s, C₆H₅), 124.8 [d, $J(\text{RhC}) = 23.4 \text{ Hz}$, $\equiv\text{CH}$], 98.1, 98.0 (je s, CH von acac), 27.9, 27.6, 26.9, 26.4 (je s, CH₃ von acac). Das Signal des *ipso*-Kohlenstoffkerns von Phenylacetylen konnten nicht genau lokalisiert werden.

78. Darstellung von $[(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3)\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (53)

Eine Lösung von 312 mg (0.35 mmol) $[(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ in 20 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur mit 240 μl (3.48 mmol) Propargylmethylether versetzt und die Reaktionsmischung 10 h gerührt. Dabei beobachtet man eine allmähliche Trübung der Reaktionslösung und eine Aufhellung von Dunkelrot nach Hellrot. Nach Entfernen aller

flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand mit 20 ml Methanol extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum vom Solvens befreit, der verbleibende Rückstand in Hexan suspendiert und die Suspension an Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe V, 10 cm) chromatographiert. Mit Hexan wird zunächst eine farblose Fraktion erhalten, die verworfen wird. Danach wird mit Hexan/Diethylether (5:1) eine rote Fraktion eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der erhaltene Rückstand bei -30°C zweimal mit jeweils 3 ml Pentan gewaschen und aus 5 ml Pentan/Aceton (5:1) bei -78°C umkristallisiert. Nach 2 d isoliert man einen orangefarbenen Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 151 mg (54%)

Schmelzpunkt: 93°C (Zers.)

$\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{O}_5\text{Rh}_2$ (806.6)

Ber. C 59.57 H 5.00

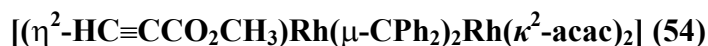
Gef. C 59.29 H 4.71

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{\text{acac}}) = 1585, 1577, 1516 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 7.45, 7.35, 7.17, 7.00, 6.88$ (je m, 21 H, C_6H_5 und $\equiv\text{CH}$), 4.69, 4.68 (je s, 2 H, CH von acac), 4.66 (br s, 2 H, CH_2OCH_3), 3.43 (s, 3 H, CH_2OCH_3), 1.93, 1.92, 1.34, 1.28 (je s, 12 H, CH_3 von acac).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 186.1, 186.0, 184.6, 184.5$ (je s, CO von acac), 183.0 (m, CPh_2), 153.8, 153.6, 150.9, 150.6 (s, *ipso*-C von C_6H_5), 134.1 [d, $J(\text{RhC}) = 24.0 \text{ Hz}$, $\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3$], 130.4, 130.3, 130.1, 126.4, 126.2, 125.9, 125.7, 125.5, 125.4, 125.3 (je s, C_6H_5), 121.9 [d, $J(\text{RhC}) = 22.5 \text{ Hz}$, $\equiv\text{CH}$], 98.1, 98.0 (je s, CH von acac), 66.1 (s, CH_2OCH_3), 57.8 (s, CH_2OCH_3), 27.7, 27.6, 26.8, 26.7 (je s, CH_3 von acac).

79. Darstellung und spektroskopische Charakterisierung von



Eine Lösung von 129 mg (0.14 mmol) $[(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ in 20 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit 128 μl (1.44 mmol) Propiolsäuremethylester versetzt und die Reaktionsmischung 3 h gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand in Hexan suspendiert und die Suspension an Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe V, 10 cm) chromatographiert. Mit Hexan wird zunächst eine farblose Fraktion

erhalten, die verworfen wird. Danach wird mit Hexan/Diethylether (10:1) eine rote Fraktion eluiert. Man erhält einen orangefarbenen Feststoff, der laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum den Komplex **54** und geringe Mengen von nicht identifizierbaren Nebenprodukten enthält. Es gelingt nicht, **54** durch fraktionierende Kristallisation zu isolieren.

Spektroskopische Daten für Verbindung **54**:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7.95, 7.85, 7.53, 7.30, 7.18, 6.85, 6.74$ (je m, 21 H, C_6H_5 und $\equiv\text{CH}$), 4.69, 4.67 (je s, 2 H, CH von acac), 3.38 (s, 3 H, CO_2CH_3), 1.83, 1.82, 1.48, 1.34 (je s, 12 H, CH_3 von acac).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 189.5$ (m, CPh_2), 186.4, 186.1, 185.0, 184.9 (je s, CO von acac), 158.5 (s, CO_2CH_3), 154.2, 153.9, 151.9, 150.1 (s, *ipso*-C von C_6H_5), 131.1, 131.0, 130.7, 127.9, 126.7, 126.4, 126.3, 126.2 (je s, C_6H_5), 98.7, 98.6 (je s, CH von acac), 52.1 (s, CO_2CH_3), 28.0, 27.9, 27.3, 27.0 (je s, CH_3 von acac); die Signale von $\text{C}\equiv\text{C}$ konnten nicht exakt lokalisiert werden.

80. Versuche zur Isomerisierung von $[(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR}')\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ [$\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{CO}_2\text{Et}$ (50**); $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$ (**51**), Ph (**52**), CH_2OCH_3 (**53**), CO_2CH_3 (**54**)]**

Eine Lösung von 17 mg (0.02 mmol) $[(\eta^2\text{-H}_3\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\kappa^2\text{-acac})_2]$ (**50**) in 0.5 ml C_6D_6 wird für 8 h auf 75°C erhitzt. Im anschließend aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet man lediglich die Resonanzen des Edukts. Selbst nach 8 h Bestrahlung ist keine Reaktion festzustellen.

Unter analogen Bedingungen werden Lösungen der Verbindungen **51** - **54** erhitzt bzw. bestrahlt, wobei in allen Fällen keine Reaktion stattfindet.

81. Umsetzung von $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{=CPh}_2)(\text{SbiPr}_3)_2]$ und $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit dcpe

Eine Lösung von 247 mg (0.31 mmol) $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{=CPh}_2)(\text{SbiPr}_3)_2]$ in 10 ml Dichlormethan wird bei -78°C tropfenweise mit einer gekühlten Lösung von 129 mg (0.31 mmol) dcpe in

20 ml Dichlormethan versetzt und 30 min bei -78°C gerührt. Man beobachtet einen allmählichen Farbumschlag von Grün nach Braun. Nach Erwärmen auf 0°C wird das Solvens im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand besteht laut den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren neben Spuren an $[\{\text{RhCl}(\text{dcpe})\}_2]^{[49]}$ aus dem Eduktkomplex, $[\text{Rh}(\text{dcpe})_2]\text{Cl}^{[48]}$ und einer unbekanntes Verbindung^[*] (ca. 1:1:1). Es gelingt weder durch fraktionierende Kristallisation noch durch chromatographische Methoden, den Komplex zu isolieren, da sich dieser bei der Aufarbeitung zersetzt.

Die analoge Reaktion von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit 2 Äquivalenten dcpe führt zum gleichen Ergebnis.

[*] Spektroskopische Daten:

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 81.0 MHz): $\delta = 77.1$ [br dd, $J(\text{RhP}) = 198.3$, $J(\text{PP}) = 28.0$ Hz], 63.8 [br dd, $J(\text{RhP}) = 81.4$, $J(\text{PP}) = 28.0$ Hz].

82. Umsetzung von *trans*- $[\text{RhCl}(\text{=CPh}_2)(\text{SbiPr}_3)_2]$ und $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit dppe

Analog den unter 81. beschriebenen Bedingungen wird eine Lösung von 60 mg (0.07 mmol) *trans*- $[\text{RhCl}(\text{=CPh}_2)(\text{SbiPr}_3)_2]$ in 5 ml Dichlormethan mit 30 mg (0.07 mmol) dppe in 20 ml Dichlormethan versetzt. Die nach 30 min durchgeführte NMR-Reaktionskontrolle zeigt neben dem Vorliegen von nicht umgesetztem Eduktkomplex die Bildung von $[\text{Rh}(\text{dppe})_2]\text{Cl}^{[47]}$ an.

Die analoge Reaktion von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit 2 Äquivalenten dppe führt zum gleichen Ergebnis.

83. Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit dtbpe

Eine Lösung von 24 mg (0.03 mmol) $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ in 0.5 ml C_6D_6 wird bei Raumtemperatur mit 9 mg (0.03 mmol) dtbpe versetzt. Nach 3 h Stehenlassen der Lösung kann NMR-spektroskopisch keine Umsetzung festgestellt werden.

84. Darstellung von *cis*-[RhCl(=CPh₂)(κ²-dtbpe)] (55)

Eine Lösung von 84 mg (0.11 mmol) *trans*-[RhCl(=CPh₂)(SbiPr₃)₂] in 30 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit 53 mg (0.17 mmol) dtbpe versetzt. Hierbei kommt es zu einem spontanen Farbwechsel von Dunkelgrün nach Braun. Nach 30 min Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt, der erhaltene Rückstand dreimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und aus 5 ml Toluol umkristallisiert. Nach 2 d Stehen bei -25°C erhält man rotbraune Kristalle, die mit 3 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 61 mg (93%)

Schmelzpunkt: 108°C (Zers.)

C₃₁H₅₀ClP₂Rh·½ C₇H₈ (669.1)

Ber. C 61.93 H 8.13

Gef. C 62.16 H 8.07

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 7.87 (m, 4 H, *ortho*-H von C₆H₅), 7.25 (m, 2 H, *para*-H von C₆H₅), 7.07 (m, 4 H, *meta*-H von C₆H₅), 1.50 [d, *J*(PH) = 11.7 Hz, PCCH₃], 1.42, 1.23 (m, 4 H, CH₂CH₂), 0.97 [d, *J*(PH) = 12.6 Hz, PCCH₃].

¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): δ = 355.1 [ddd, *J*(PC) = 95.3 Hz, *J*(RhC) = 31.8 Hz, *J*(P'C) = 5.1 Hz, CPh₂], 159.7 [d, *J*(PC) = 1.9 Hz, *ipso*-C von C₆H₅], 129.4, 128.3, 127.9 (je s, C₆H₅), 37.3 [dd, *J*(PC) = 16.5 Hz, *J*(RhC) = 2.6 Hz, PCCH₃], 35.9 [d, *J*(PC) = 6.4 Hz, PCCH₃], 31.2 [d, *J*(PC) = 4.8 Hz, PCCH₃], 30.3 [d, *J*(PC) = 4.8 Hz, PCCH₃], 26.3, 20.4 [je m, P(CH₂)₂P].

³¹P-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): δ = 96.5 [dd, *J*(RhP) = 183.1, *J*(PP) = 23.7 Hz], 72.6 [dd, *J*(RhP) = 81.4, *J*(PP) = 23.7 Hz].

85. Umsetzung von *cis*-[RhCl(=CPh₂)(κ²-dtbpe)] (55) mit Ethen

In eine Lösung von 19 mg (0.03 mmol) *cis*-[RhCl(=CPh₂)(κ²-dtbpe)] (55) in 5 ml Benzol wird bei Raumtemperatur 60 s lang Ethen eingeleitet, wobei die nach 1h durchgeführte NMR-Kontrolle keine Reaktion anzeigt. Die Reaktionslösung wird auf 50°C erwärmt und 10 h gerührt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhältliche Rückstand wird ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch untersucht, wobei man die quantitative Bildung von [{Rh(dtbpe)(μ-Cl)₂ }]^[50] feststellt. Die organischen Produkte werden nach Chromatographie des

Reaktionsrückstands über Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe V, 10 cm) mit Pentan als Lösungsmittel GC-MS-spektroskopisch als 1.1-Diphenylcyclopropan (ca. 80%), 1.1-Diphenylpropen (ca. 15%) und 3.3-Diphenylpropen (ca. 5%) identifiziert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) L. H. Gade, *Koordinationschemie*, WILEY-VCH, Weinheim, **1998**; b) R. Demuth, F. Kober, *Grundlagen der Komplexchemie*, 2. Aufl., Salle und Sauerländer, Frankfurt-Aarau, **1992**.
- [2] a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Application of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, **1988**, Kap. 3.6a; b) S. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**, Kap. 23.
- [3] a) A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin - New York, **1995**, Kap. XIV; b) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Aufl., Wiley, New York, **1999**, Kap. 16.4; c) E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin - New York, **1999**, Kap. 4.3.
- [4] a) G. Booth, in *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: G. M. Kosolapoff, L. Maier), Wiley, New York, **1972**, Kap. 3A; b) O. Stelzer, *Topics Phosphorus Chemistry* **1977**, *9*, 1-229; c) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, **1979**; d) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 363-368; e) C. A. McAuliffe, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 989-1066.
- [5] R. Bender, P. Braunstein, A. Dedieu, Y. Dusausoy, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 931-934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 923-925.
- [6] a) A. Albinati, F. Lianza, M. Pasquali, M. Sommovigo, P. Leoni, P. S. Pregosin, H. Rügger, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4690-4692; b) P. Leoni, M. Pasquali, M. Sommovigo, F. Laschi, P. Zanello, A. Albinati, F. Lianza, P. S. Pregosin, H. Rügger, *Organometallics* **1993**, *12*, 1702-1713; c) P. Leoni, M. Pasquali, A. Fortunelli, G. Germano, A. Albinati, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9564-9573.
- [7] P. H. M. Budzelaar, P. W. N. W. van Leeuwen, C. F. Roobeek, A. G. Orpen, *Organometallics* **1992**, *11*, 23-25.

- [8] T. Murahashi, T. Otani, T. Okuno, H. Kurosawa, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 547-550; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 537-540.
- [9] B. L. Barnett, C. Krüger, *Cryst. Struct. Commun.* **1973**, *2*, 347-354.
- [10] a) P. Alemany, S. Alvarez, M. Whangbo, M. Evain, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 119-124; b) P. Alemany, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4266-4275.
- [11] a) A. L. Balch, B. J. Davis, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8592-8593; b) A. L. Balch, B. J. Davis, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3937-3942.
- [12] a) T. Kruck, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 27-43; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 53-69; b) J. F. Nixon, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1970**, *13*, 363-469.
- [13] a) P. Schwab, Dissertation, Universität Würzburg, **1994**; b) P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 82-84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 97-99; c) H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 331-336; d) P. Schwab, J. Wolf, N. Mahr, P. Steinert, U. Herber, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4471-4478.
- [14] a) U. Herber, Dissertation, Universität Würzburg, **2000**; b) U. Herber, B. Weberndörfer, H. Werner, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1707-1710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1609-1613; c) U. Herber, T. Pechmann, B. Weberndörfer, K. Ilg, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 309-319.
- [15] a) G. S. Hammond, D. C. Nonhebel, C. S. Wu, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 73-76; b) D. C. Nonhebel, J. Smith, *J. Chem. Soc. C*, **1967**, *19*, 1919-1922.
- [16] S. D. Robinson, M. F. Uttley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1912-1920.
- [17] 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, P. Schwab, E. Bleuel, N. Mahr, P. Steinert, J. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1375-1384.
- [18] a) E. Bleuel, Dissertation, Universität Würzburg, **2000**; b) E. Bleuel, B. Weberndörfer, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 502-510.
- [19] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**, S. 225.
- [20] a) S. W. Carr, B. L. Shaw, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1763-1768; b) T. R. Ward, L. M. Venanzi, A. Albinati, F. Lianza, T. Gerfin, V. Gramlich, G. M. R. Gombo, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 983-988; c) A. M. A. Aisa, F. W. Heinemann, D. Steinborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1946-1952.

- [21] a) G. Ferguson, M. C. Jennings, A. J. Lough, S. Coughlan, T. R. Spalding, J. D. Kennedy, X. L. R. Fontaine, B. Štíbr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 891-894; b) M. R. McLean, R. C. Stevens, T. F. Koetzle, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *166*, 173-175; c) F. Estevan, P. Lahuerta, E. Peris, M. A. Ubeda, S. Garcia-Granda, F. Gomez-Beltran, E. Perez-Carreno, G. Gonzalez, M. Martinez, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *218*, 189-193; d) Eun-Jin Kim, Tae-Jeong Kim, *Bull. Korean. Chim. Soc.* **1994**, *15*, 990.
- [22] a) J. Wolf, Dissertation, Universität Würzburg, **1986**; b) R. P. Hughes, D. C. Lindner, J. M. Smith, D. Zhang, C. D. Incarvito, K.-C. Lam, L. M. Liable-Sands, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2270-2278.
- [23] a) D. W. Meek, T. J. Mazanek, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 266-274; b) G. G. Mather, A. J. Pidcock, G. J. N. Rapsey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2095-2099; c) P. S. Pregosin, R. W. Kunz, *³¹P and ¹³C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes*, Springer-Verlag, New York, **1979**, S. 25.
- [24] a) J.-C. Chambron, D. M. Eichhorn, T. S. Franczyk, D. M. Stearns, *Acta Cryst., Sect. C* **1991**, *47*, 1732; b) S. S. Basson, J. G. Leipoldt, I. M. Potgieter, A. Roodt, T. J. Van Der Walt, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *119*, L9; c) J. E. Redman, N. Feeder, S. J. Teat, J. K. M. Sanders, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3217.
- [25] a) R. Cramer, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 721-723; b) R. Cramer, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 14-16.
- [26] W. J. Moore, D. O. Hummel, *Physikalische Chemie*, 4. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York **1986**, Kap. 9.35-9.36.
- [27] a) P. S. Pregosin, in *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, (Hrsg.: J. G. Verkade, L. D. Quin), VCH, Weinheim, **1987**; b) R. A. Jones, F. M. Real, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Flursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 511-518; c) R. A. Jones, F. M. Real, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Flursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 126-131.
- [28] B. Klingert, Dissertation, Universität Würzburg, **1983**.
- [29] M. Sauthier, B. Le Guennic, V. Deborde, L. Toupet, J.-F. Halet, R. Reau, *Angew. Chem.* **2001**, *11*, 234-237; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 228-231.
- [30] P. Braunstein, N. M. Boag, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2493-2499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2427-2433.
- [31] a) A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 90-92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 121-123; b) K. Osakada, T.-A. Koizumi, T. Yamamoto, *Angew. Chem.*

- 1998**, 110, 364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 349; c) K. Osakada, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 611, 323-331.
- [32] a) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2956-2965; b) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313-348.
- [33] a) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Inorg. Chim. Acta* **1974**, 11, 33-40; b) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, 16, 167-172; c) W. Levason, C. A. McAuliffe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2238-2242.
- [34] K. C. H. Lange, T. M. Klapötke, in *The chemistry of organic arsenic, antimony and bismuth compounds*, (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1994**, Kap. 8, S. 327.
- [35] U. Herber, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **1996**.
- [36] a) E. G. Claeys, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 5, 446-453; b) S. J. W. Price, J. P. Richard, *Can. J. Chem.* **1970**, 48, 3209-3212.
- [37] C. D. Brandt, Dissertation, Universität Würzburg, in Vorbereitung.
- [38] S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, J. M. Sheffield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3309-3311.
- [39] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. – 100. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1985**, S. 143.
- [40] J. A. Jenkins, M. Cowie, *Organometallics* **1992**, 11, 2774-2782.
- [41] a) A. F. Dyke, S. A. R. Knox, P. J. Naish, G. E. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 803-805; b) P. Q. Adams, D. L. Davis, A. F. Dyke, S. A. R. Knox, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 222-224; c) D. L. Davies, S. A. R. Knox, K. A. Mead, M. J. Morris, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2293-2299, d) S. A. R. Knox, *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 81-89; e) N. G. Connelly, N. J. Forrow, B. P. Gracey, S. A. R. Knox, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 14-16; f) S. A. R. Knox, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 255-272.
- [42] a) R. S. Dickson, G. D. Fallon, R. J. Nesbit, G. N. Pain, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 236, C61-C64; b) R. S. Dickson, G. D. Fallon, R. J. Nesbit, G. N. Pain, *Organometallics* **1985**, 4, 355-359; c) R. S. Dickson, G. D. Fallon, S. M. Jenkins, R. J. Nesbit, *Organometallics* **1987**, 6, 1240-1246; d) R. S. Dickson, F. I. McLure, R. J. Nesbit, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 349, 413-426.
- [43] Y. Kaneko, T. Suzuki, K. Isobe, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 554, 155-161.

- [44] a) J. Müller, B. Passon, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 236, C11; b) J. Müller, R. Schubert, M. Tschampel, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 502, 53-60.
- [45] B. A. Vaartstra, M. Cowie, *Organometallics* **1989**, 8, 2388-2394.
- [46] H. Werner, S. Jung, P. González-Herrero, K. Ilg, J. Wolf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1957-1961.
- [47] a) A. Sacco, R. Ugo, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3274-3278; b) B. R. James, D. Mahajan, *Can. J. Chem.* **1979**, 57, 180-187.
- [48] A. D. Zotto, L. Costella, A. Mezzetti, P. Rigo, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 109-118.
- [49] D. M. T. Chan, T. B. Marder, D. Milstein, N. J. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6385-6388.
- [50] A. A. Del Paggio, R. A. Andersen, E. L. Muetterties, *Organometallics* **1987**, 6, 1260-1267.
- [51] a) K.-R. Pörschke, C. Pluta, B. Proft, F. Lutz, C. Krüger, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 608-626; b) I. Bach, K.-R. Pörschke, R. Goddard, C. Kopiske, C. Krüger, A. Rufinska, K. Seevogel, *Organometallics* **1996**, 15, 4959-4966; c) I. Bach, K.-R. Pörschke, B. Proft, R. Goddard, C. Kopiske, C. Krüger, A. Rufinska, K. Seevogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3773-3781; d) I. Bach, R. Goddard, C. Kopiske, K. Seevogel, K.-R. Pörschke, *Organometallics* **1999**, 18, 10-20.
- [52] a) T. Gottschalk-Gaudig, K. Folting, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5241-5245; b) T. Gottschalk-Gaudig, J. C. Huffman, H. Gérard, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3957-3962.
- [53] M. A. O. Volland, B. F. Straub, I. Gruber, F. Rominger, P. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617, 288-291.
- [54] A. R. Sanger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 120-129.
- [55] a) M. Harada, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 3472; b) B. Ebbinghaus, M. T. Madigan, C. E. Osterberg, *Acta Cryst.* **1988**, C44, 21-23.
- [56] W. L. Jolly, *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New York **1970**.
- [57] a) G. M. Sheldrick, „SHELXS-86, Program for Structure Determination“, Universität Göttingen, **1986**; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, 46, 467-473.
- [58] G. M. Sheldrick, „SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement“, Universität Göttingen, **1993**.

-
- [59] J. Vicente, M. T. Chicote, *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 172-177.
- [60] R. G. Charles, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1963**, *4*, 869-871.
- [61] H. K. Shin, K. M. Chi, J. Farkas, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, E. N. Duesler, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 424-431.
- [62] D. Ortmann, persönliche Mitteilung.
- [63] a) S. Samaan in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd. XIII/8, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1978**, S. 445-446; b) H. Hartmann, G. Kühl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *312*, 186-195.
- [64] a) Deutsche Advance Production GmbH, Neth. Appl. 6,614,945; *Chem. Abstr.* **1967**, *67*, 108757z; b) A. Höhn, Dissertation, Universität Würzburg **1986**.

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN:

Name: Thomas Pechmann
 Geburtsdatum: 23.10.1973
 Geburtsort: Bad Mergentheim
 Familienstand: verheiratet
 Staatsangehörigkeit: deutsch

SCHULBILDUNG:

1980-1984 Grundschole Weikersheim
 1984-1993 Gymnasium Weikersheim; Abschluss: Abitur

ZIVILDIENTST

1993-1994 Zivildienst im Caritas-Krankenhaus in Bad Mergentheim

HOCHSCHULAUSSBILDUNG

10/1994-12/1999 Studium der Chemie an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg
 10/1996 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
 02/1999 mündliche Diplom-Chemiker-Prüfung
 03/1999-12/1999 Diplomarbeit auf dem Gebiet der Metallorganischen Chemie am Institut für Anorganische Chemie am Lehrstuhl von Prof. Dr. Dr. h. c. Werner mit dem Thema:
 „Der Einfluss des Acetylacetonatoliganden auf die Reaktivität von zweikernigen carbenverbrückten Rhodiumverbindungen“
 seit 1/2000 Anfertigung der vorliegenden Dissertation mit dem Titel
 „Der Weg zu Phosphanverbrückten Übergangsmetall-Komplexen“ im gleichen Arbeitskreis

STUDIENBEGLEITENDE TÄTIGKEITEN

03/1999-12/1999 studentische Hilfskraft an der Universität Würzburg
 seit 01/2000 wissenschaftlicher Mitarbeiter in verschiedenen Praktika am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
 10/2000-09/2002 Vertreter der wissenschaftlichen Mitarbeiter im Fachbereichsrat der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Würzburg

Würzburg, den _____

 (Thomas Pechmann)

ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, dass ich die Dissertation

DER WEG ZU PHOSPHAN-VERBRÜCKTEN ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXEN

selbstständig angefertigt habe 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 _____

(Thomas Pechmann)