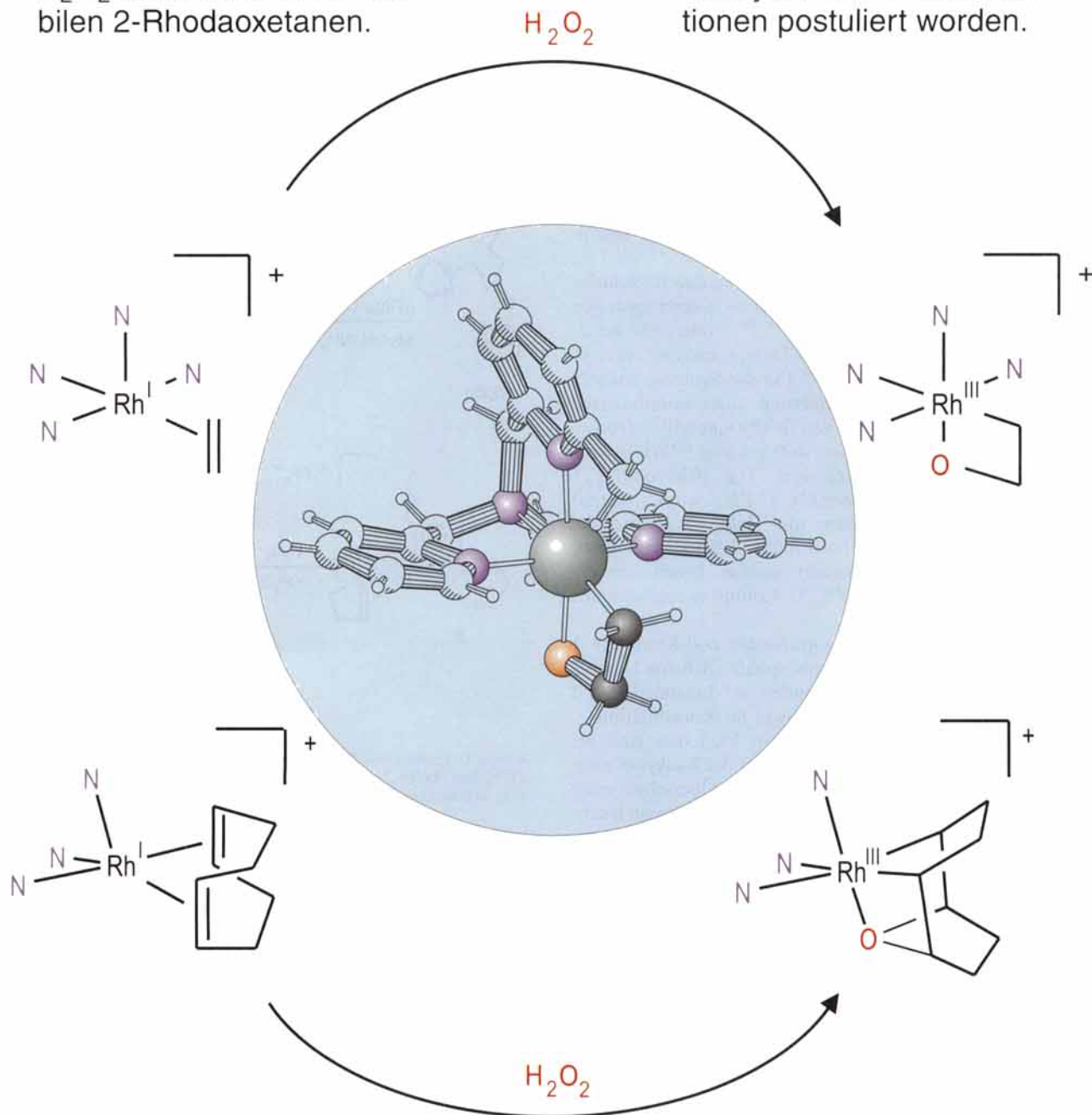


Die Oxidation von Ethen-Rhodium (I)-Komplexen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  führt selektiv zu stabilen 2-Rhodoxetanen.

Derartige Spezies sind oft als Intermediate in metall-katalysierten Olefinoxidationen postuliert worden.



Entsprechende Cyclooctadienkomplexe reagieren unter gleichen Bedingungen zu ungewöhnlichen  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -Komplexen von THF-Derivaten.

Mehr über diese interessanten Rhodiumverbindungen berichten Gal et al. auf den folgenden Seiten.

# Oxidation von $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{olefin})]$ -Fragmenten zu 2-Rhoda(III)-oxetanen\*\*

Bas de Bruin, Mark J. Boerakker,  
Jack J. J. M. Donners, Boukje E. C. Christiaans,  
Paul P. J. Schlebos, René de Gelder, Jan M. M. Smits,  
Anthony L. Spek und Anton W. Gal\*

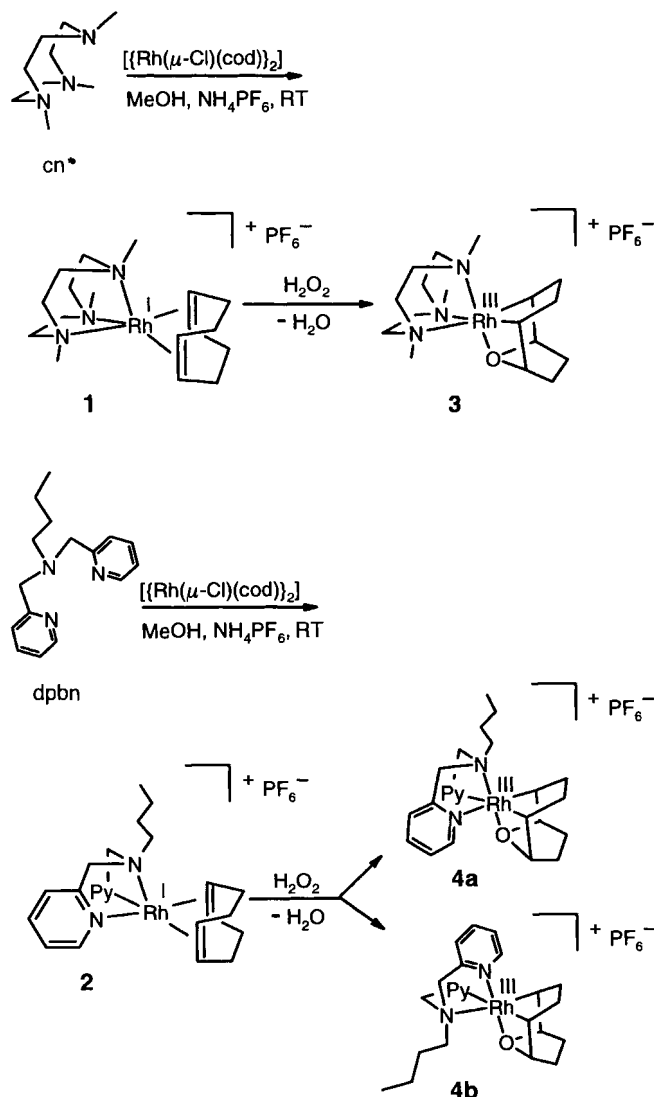
2-Metallaoxetane (1,2-Oxametallacyclobutane) sind postulierte Zwischenstufen in wichtigen Umsetzungen wie der Hydroxylierung von Olefinen mit  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{OsO}_4$ ,<sup>[1]</sup> der katalytischen Epoxidierung von Olefinen<sup>[2]</sup> und der katalysierten Umlagerung von Epoxiden zu Ketonen.<sup>[3]</sup> Auch bei der  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -katalysierten asymmetrischen Hydrierung von Epoxiden hat man neuerdings 2-Metallaoxetane in Betracht gezogen.<sup>[4]</sup> Die wenigen isolierten 2-Metallaoxetane sind durch Substituenten stabilisiert. Nach früheren Erfahrungen verhindern Substituenten in  $\beta$ -Stellung bei 2-Rhoda(III)-oxetanen eine  $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung.<sup>[5]</sup>

Substituierte<sup>[6]</sup> 2-Metallaoxetane erhält man durch oxidative Addition eines Epoxids an den Komplex eines in einer niedrigen Oxidationsstufe vorliegenden Metalls<sup>[4b, 5b, 7]</sup> oder, wie bei 2-Rhoda- und 2-Iridaoxetanen, durch Deprotonierung eines  $\beta$ -Hydroxyethyl-Metallhalogenids.<sup>[5, 8]</sup> Für die Synthese eines 2-Metallaoxetans über die Oxygenierung eines koordinierten Olefins ist uns nur die Reaktion von  $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{P}_3\text{O}_9)(\text{cod})]^{2-}$  ( $\text{cod} = (Z,Z)\text{-1,5-Cyclooctadien}$ ) mit Sauerstoff bekannt.<sup>[9]</sup> Wir berichten hier über neue Komplexe vom Typ  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{cod})(\text{N}_3)]^+$  ( $\text{N}_3 = \text{cn}^*$ ,  $\text{dpbn}$ ) und  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{ethen})(\text{N}_4)]^+$  ( $\text{N}_4 = \text{tpa}$ ,  $\text{Me-tpa}$ ) sowie deren selektive Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Während die  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{cod})(\text{N}_3)]^+$ -Komplexe vermutlich über 2-Rhoda(III)-oxetane zu Oxarhodatetracyclodecanen oxidiert werden, lassen sich die durch Oxidation der  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{ethen})(\text{N}_4)]^+$ -Komplexe entstandenen 2-Rhoda(III)-oxetane isolieren.

Die kationischen, fünffach koordinierten  $\text{cod}$ -Komplexe **1** und **2** erhält man als Hexafluorophosphate (Schema 1).<sup>[10]</sup> **1** enthält den starren *fac*-koordinierenden  $\text{cn}^*$ -Liganden und **2** den flexiblen  $\text{dpbn}$ -Liganden, ebenfalls in *fac*-Koordinat.

Lösungen von **1**· $[\text{PF}_6]^-$  und **2**· $[\text{PF}_6]^-$  in Methanol sind bei Raumtemperatur nicht luftempfindlich. Bei der Reaktion einer Lösung von **1**· $[\text{PF}_6]^-$  in Methanol mit einem Überschuß einer wäßrigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung ändert sich die Farbe sofort von leuchtend Gelb nach Hellgelb. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein hellgelbes Pulver, dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die quantitative Umsetzung von **1**· $[\text{PF}_6]^-$  zu **3**· $[\text{PF}_6]^-$  erkennen läßt (Schema 1).

**2**· $[\text{PF}_6]^-$  reagiert wie **1**· $[\text{PF}_6]^-$ , wenn es mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Überschuß in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$  bei Raumtemperatur umgesetzt wird. Ein Vergleich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Reaktionslösung mit dem von **3**· $[\text{PF}_6]^-$  in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$  verdeutlicht, daß zwei isomere Oxidationsprodukte, **4a**· $[\text{PF}_6]^-$  (symmetrisch) und **4b**· $[\text{PF}_6]^-$  (asymmetrisch), im Verhältnis 1:5 vorliegen (Schema 1).<sup>[11]</sup> Bei  $-10^\circ\text{C}$  entsteht ausschließlich das asymmetrische Isomer **4b**. Bei Raumtemperatur in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$  isomerisiert **4b** nicht zu **4a**.<sup>[12]</sup>



Schema 1. Synthese von **1**· $[\text{PF}_6]^-$  und **2**· $[\text{PF}_6]^-$  sowie deren Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu **3**· $[\text{PF}_6]^-$  bzw. **4a**· $[\text{PF}_6]^-$  und **4b**· $[\text{PF}_6]^-$  ( $\text{cn}^* = 1,4,7$ -Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan,  $\text{dpbn} = n$ -Butylbis(pyridin-2-ylmethyl)amin).

Die Struktur des Kations **3** ist in Abbildung 1 gezeigt.<sup>[13]</sup> Das  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{cod})]$ -Fragment in **1** wurde zu einem Oxarhoda(III)-tetracyclodecan-Fragment mit zwei  $\text{Rh-C}$ -Bindungen und einer koordinativen  $\text{Rh-O(Ether)}$ -Bindung oxidiert.

Die  $\text{Rh-}$  und  $\text{O-Addition}$  an beide Doppelbindungen des  $\text{cod}$ -Liganden im fünffach koordinierten Komplex **1** führt so zu einem sechsfach koordinierten (9-Oxabicyclo[4.2.1]nonan-2,5-diyl)rhodium(III)-Komplex, dessen Oxabicyclononandiyl-Ligand sich formal von Tetrahydrofuran ableitet. Die Reaktion erinnert an die stöchiometrische Permanganatoxidation von 1,5-Hexadienen zu Tetrahydrofuranen.<sup>[14]</sup> Die Struktur des Oxidationsprodukts **3** ist neuartig, sie ähnelt allerdings der des Produktes der 1,4-Cycloaddition von  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$  an Hexafluorbut-2-in.<sup>[15]</sup> Das Rhodiumatom ist pseudooktaedrisch koordiniert. Die  $\text{Rh-C}$ -Abstände sind mit 2.052 und 2.069 Å für  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -Verbindungen üblich, ebenso wie die  $\text{Rh-N}$ -Bindungslängen: Der  $\text{Rh-N3}$ -Abstand (2.098 Å) ist kleiner als der  $\text{Rh-N11-}$  und der  $\text{Rh-N21}$ -Abstand (2.228 bzw. 2.219 Å), was darauf zurückzuführen ist, daß der *trans*-Einfluß der  $\text{O(Ether)}$ -Gruppe kleiner ist als der der Alkylfragmente. Der  $\text{Rh}^{\text{III}}\text{-O(Ether)}$ -Abstand (2.077 Å) ist klein verglichen mit den bislang ermittelten Werten (2.11–2.28 Å), während die  $\text{O(Ether)-C}$ -Abstände (1.515 und

[\*] Prof. Dr. A. W. Gal, Dipl.-Chem. B. de Bruin, M. J. Boerakker, J. J. J. M. Donners, B. E. C. Christiaans, P. P. J. Schlebos, Dr. R. de Gelder, J. M. M. Smits  
Department of Inorganic Chemistry, University of Nijmegen  
Toernooiveld 1, NL-6525 ED Nijmegen (Niederlande)  
E-mail: gal@sci.kun.nl

Dr. A. L. Spek  
Laboratory of Crystal and Structural Chemistry, Bijvoet Centre for Biomolecular Research, University of Utrecht (Niederlande)

[\*\*] Wir danken dem Unilever Research Laboratory, Vlaardingen, für eine großzügige Spende an 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan.

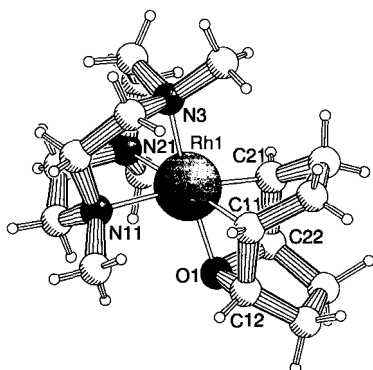
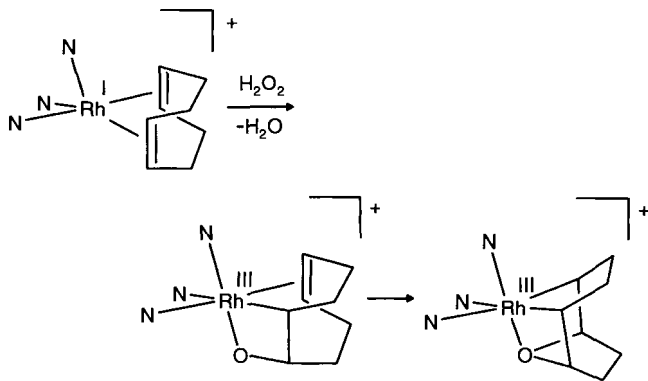


Abb. 1. Struktur des Kations **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1-C11 2.069(4), Rh1-C21 2.052(4), Rh1-O1 2.077(3), Rh1-N11 2.228(3), Rh1-N21 2.219(4), Rh1-N3 2.098(3), O1-C12 1.515(5), O1-C22 1.503(5); C11-Rh1-C21 77.2(2), N11-Rh1-N3 81.87(13), N21-Rh1-N3 82.14(13), N11-Rh1-N21 80.37(13), C12-O1-C22 102.0(3), Rh1-O1-C12 92.2(2), Rh1-O1-C22 92.0(2), O1-Rh1-C11 69.81(14), O1-Rh1-C22 92.0(2), C11-Rh1-N21 173.4(2), C21-Rh1-N11 171.4(2), C11-Rh1-N3 104.2(2), C21-Rh1-N3 106.6(2), O1-Rh1-N3 173.62(13).

1.503 Å) größer sind als in anderen Rhodium(III)-Zentren koordinierenden Ethern (1.35–1.49 Å).<sup>[16]</sup>

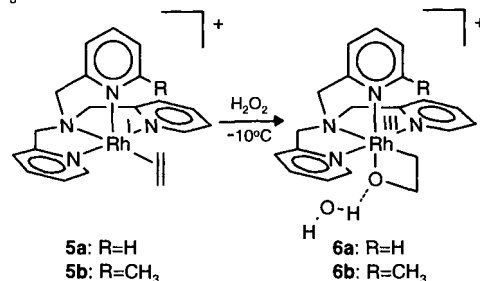
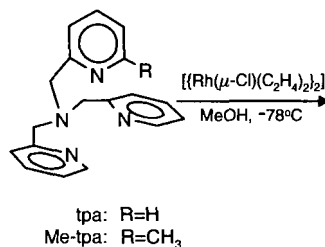
Ein 2-Rhoda(III)-oxetan-Fragment ist eine mögliche Zwischenstufe der Oxidationen von **1** und **2**. Eine Insertion der zweiten Doppelbindung des cod-Liganden in die Rh-O-Bindung dieses 2-Rhoda(III)-oxetan-Fragments würde zu **3** bzw. **4a/4b** führen (Schema 2). Ein entsprechendes 2-Irida(III)-oxetan,  $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{P}_3\text{O}_9)(\text{O-cod})]^{2-}$ , erhielt man durch die Reaktion von Sauerstoff mit dem Dianion  $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{P}_3\text{O}_9)(\text{cod})]^{2-}$ .<sup>[19]</sup>



Schema 2. Bildung der Oxarhoda(III)-tetracyclodecane über 2-Rhoda(III)-oxetan als Zwischenstufen.

Da 2-Rhoda(III)-oxetan bei der selektiven Oxidation von  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{cod})\text{N}_3]^+$ -Komplexen vermutlich intermediär auftreten, sollten unsubstituierte 2-Rhoda(III)-oxetan bei der Oxidation von  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{ethen})\text{N}_4]^+$ -Komplexen entstehen. Wir synthetisierten daher den fünffach koordinierten Ethen-Komplex **5a** mit dem 'N<sub>4</sub>'-Liganden tpa und untersuchten dessen Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Schema 3).

Eine Farbabschwächung von Gelb nach Hellgelb wird beobachtet, wenn man bei  $-10^\circ\text{C}$  einen Überschuß an  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu einer Lösung von **5a**·[PF<sub>6</sub>] in Methanol gibt (Schema 3).<sup>[17]</sup> Nach dem Fällen mit Diethylether erhält man eine einheitliche, grauweiße Substanz. In deren <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum tritt ein Triplett bei  $\delta = 4.97$  (<sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz) auf. Ein weiteres Triplett bei  $\delta = 2.35$ , das durch eine C-Rh-Kopplung zusätzlich aufgespalten ist (<sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H,Rh</sub> = 2.5 Hz), deutet auf ein Rh-



Schema 3. Synthese der  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{ethen})\text{N}_4]^+$ -Komplexe **5a** und **5b** sowie deren Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu **6a** bzw. **6b** (tpa = Tris(pyridin-2-ylmethyl)amin).

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -Fragment hin. Die weiteren spektroskopischen sowie die analytischen Daten sprechen für eine Verbindung mit 2-Rhoda(III)-oxetan-Struktur, **6a**·[PF<sub>6</sub>]. C,H,N-Analysen und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Proben aus mehreren Experimenten lassen darauf schließen, daß die Verbindung als Hydrat ausfällt.

Von **6a**·[PF<sub>6</sub>] konnten keine für eine Kristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden. Daher untersuchten wir die Oxidation eines  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{ethen})\text{N}_4]^+$ -Fragments, das durch den monomethylierten N<sub>4</sub>-Liganden Me-tpa stabilisiert ist.<sup>[18]</sup> Durch Umsetzung von  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{ethen})_2\}_2]$ <sup>[19]</sup> mit Me-tpa in Methanol erhält man **5b**·Cl (Schema 3), das mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Überschuß in situ quantitativ zu **6b**·Cl oxidiert wird. **6b** und **5b** können durch Zugabe einer stöchiometrischen Menge an NaBPh<sub>4</sub> als Tetraphenylborate ausgefällt und isoliert werden.

Die spektroskopischen und analytischen Daten sprechen für die Zusammensetzung **6b**·[BPh<sub>4</sub>]·1.5H<sub>2</sub>O. Die Kristallstrukturanalyse der Verbindung läßt eine pseudozentrosymmetrische Anordnung zweier Kationen (**6b<sup>A</sup>** und **6b<sup>B</sup>**), zweier Anionen und dreier Wassermoleküle in einer Elementarzelle erkennen. Die Molekülstruktur des Kations **6b<sup>A</sup>** ist in Abbildung 2 gezeigt.<sup>[13]</sup> Zwei Drittel der Wassermoleküle liegen als unabhängige

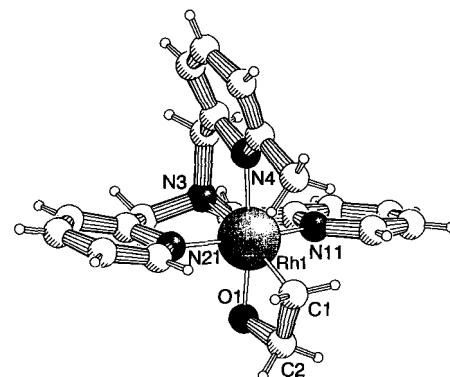


Abb. 2. Struktur des Kations **6b<sup>A</sup>** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **6b<sup>A</sup>/6b<sup>B</sup>**: Rh1-O1 2.000(5)/2.013(6), Rh1-N21 2.021(6)/2.019(8), Rh1-N11 2.045(10)/2.033(9), Rh1-C1 2.070(7)/2.075(8), Rh1-N3 2.140(8)/2.124(8), Rh1-N4 2.132(10)/2.079(13), O1-C2 1.446(10)/1.435(14), C1-C2 1.514(11)/1.49(2), O1-Rh1-C1 70.3(3)/70.0(4), C2-O1-Rh1 94.8(4)/93.5(6), C2-C1-Rh1 90.0(5)/89.4(6), O1-C2-C1 104.6(6)/106.4(7).

ge Dimere vor, ein Drittel verbindet über jeweils zwei O(Wasser)–H...O(Oxetan)-Wasserstoffbrückenbindungen die Kationen **6b<sup>A</sup>** und **6b<sup>B</sup>**. Das O(Wasser)-Atom ist außerdem an einer verzweigten Brückenbindung zu den Wasserstoffatomen der C4- und C5-Atome der Pyridylgruppe eines benachbarten **6b<sup>A</sup>**-Kations beteiligt (Abb. 3). Ähnliche Wasserstoffbrückenbindungen wie die des Wassermoleküls zum 2-Rhodaaxetan-Fragment treten häufig zwischen Alkoholen und Alkoxiden der späten Übergangsmetalle auf.<sup>[20]</sup>

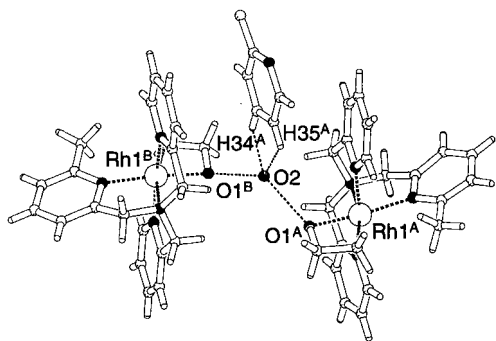


Abb. 3. Wasserstoffbrückenbindungen des verbrückenden Wassermoleküls (Grundlage: Kristallstruktur von **6b**·[BPh<sub>4</sub>]<sup>−</sup>·1.5H<sub>2</sub>O). O1<sup>A</sup> und O1<sup>B</sup> sind die Sauerstoffatome des 2-Rhodaaxetan-Fragments der Kationen **6b<sup>A</sup>** und **6b<sup>B</sup>**; O2 ist das Sauerstoffatom des verbrückenden Wassermoleküls. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: O2–O1<sup>A</sup> 2.645(6), O2–O1<sup>B</sup> 2.713(7), O2–H34<sup>A</sup> 1.900(15), O2–H35<sup>A</sup> 2.037(11).

Die Rh–O-Abstände im 2-Rhodaaxetan **6b** (**6b<sup>A</sup>**: 2.00, **6b<sup>B</sup>**: 2.01 Å) sind klein verglichen mit dem Bereich der Rh–O(Alkoxy)-Abstände (2.01–2.11 Å)<sup>[20a, 21]</sup> in bekannten Rhodium-Alkoxy-Verbindungen. Sie sind ebenfalls kleiner als der Rh–O(Alkoxy)-Abstand (2.10 Å) im  $\beta,\beta$ -disubstituierten 2-Rhodaaxetan [Rh(Br){CH<sub>2</sub>C(Me)<sub>2</sub>O}(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] **7**, dem einzigen bislang bekannten 2-Rhodaaxetan.<sup>[5]</sup> Den Unterschied zwischen dem kationischen Komplex **6b** und der neutralen Verbindung **7** erklären wir mit dem schwächeren *trans*-Einfluß des harten N-Liganden in **6b** gegenüber dem des weichen P-Liganden in **7**. Einen ähnlichen M–O-Abstand wie in **6b** gibt es mit 1.96 Å im dianionischen 2-Iridaaxetan [Ir(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)(O-cod)]<sup>2−</sup> **8**.<sup>[9]</sup> Die C–O-Abstände in **6b** (**6b<sup>A</sup>**: 1.45, **6b<sup>B</sup>**: 1.44 Å) sind viel kleiner als die recht großen C–O-Abstände im gespannten 2-Iridaaxetan **8** (1.86 Å), sie stimmen aber annähernd mit denen im 2-Rhodaaxetan **7** (1.42 Å) überein. Die Rh–C- und C–C-Abstände der Rhodaaxetan-Einheit in **6b** entsprechen denen in **7** und **8**.<sup>[5, 9]</sup> Unseres Wissens sind **6a** und **6b** die ersten isolierten unsubstituierten 2-Metallaaxetane. Ihre Bildung durch Oxidation eines [Rh(ethen)]-Fragments ist ein Schritt zu einem besseren Verständnis der Oxidation (z. B. der Epoxidierung) von Olefinen mit späten Übergangsmetallen.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff mit der Schlenk-Technik durchgeführt.

**1**·[PF<sub>6</sub>]: 92 mg (0.54 mmol) **cn\*** und 134 mg (0.27 mmol) [Rh(μ-Cl)(cod)]<sub>2</sub> [**22**] wurden 1 h in 25 mL MeOH gerührt. Anschließend gab man 354 mg (2.16 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> hinzu. Nach dem Einengen fiel [1]PF<sub>6</sub> als gelbes Pulver aus, das abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 202 mg (71%). <sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 298 K): δ = 3.56 (m, 4H; CH=CH), 3.1–2.85 (m, 12H; NCH<sub>2</sub>), 3.00 (s, 9H; NCH<sub>3</sub>), 2.46 (m, 4H; C=CCH<sub>2</sub>-exo), 1.67 (m, 4H; C=CCH<sub>2</sub>-endo); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.33 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 298 K): δ = 74.2 (d, J(Rh,C) = 13.8 Hz; CH=CH), 58.4 (NCH<sub>2</sub>), 51.2 (NCH<sub>3</sub>), 30.7 (C=CCH<sub>2</sub>); FAB-MS (*m*-Nitrobenzylalkohol (*m*-Noba)/CH<sub>3</sub>CN): 382 [M<sup>+</sup>], 909 [2M + PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>; Elementaranalyse für C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>PRh: ber. C 38.72, H 6.31, N 7.97; gef. C 38.47, H 6.22, 7.85.

**2**·[PF<sub>6</sub>]: wurde analog **1**·[PF<sub>6</sub>] mit dpbn als Ligand erhalten [**23**]. <sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 298 K): δ = 9.20 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.4 Hz, 2H; Py-H6), 7.74 (m, 2H; Py-H4), 7.37–7.27 (m, 4H; Py-H5 und Py-H3), 4.62 (d[AB], <sup>2</sup>J(H,H) = 16.3 Hz, 2H; NCH<sub>2</sub>Py), 4.25 (d[AB], <sup>2</sup>J(H,H) = 16.3 Hz, 2H; NCH<sub>2</sub>Py), 4.06 (m, 2H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.83 (m, 4H; CH=CH), 2.65 (m, 4H; C=CCH<sub>2</sub>-exo), 2.12 (m, 2H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.86 (m, 4H; C=CCH<sub>2</sub>-endo), 1.59 (m, 2H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.09 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, 3H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.33 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 298 K): δ = 160.4 (Py-C2), 151.5 (Py-C6), 139.0 (Py-C4), 124.9 (Py-C3), 123.7 (Py-C5), 75.9 (d, J(Rh,C) = 13.8 Hz; CH=CH), 64.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 63.4 (NCH<sub>2</sub>Py), 31.4 (C=CCH<sub>2</sub>), 27.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); FAB-MS (*m*-Noba/CH<sub>3</sub>CN): 466 [M<sup>+</sup>], 1077 [2M + PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>; Elementaranalyse für C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>PRh: ber. C 47.15, H 5.44, N 6.87; gef. C 46.43, H 5.33, 6.84.

**3**·[PF<sub>6</sub>]: Zu einer Lösung von 37 mg **1**·[PF<sub>6</sub>] in 5 mL MeOH gab man 0.1 mL einer 35proz. wäßrigen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung und rührte die entstandene Lösung 1 h bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von Ether fiel **3**·[PF<sub>6</sub>] als hellgelbes Pulver aus. Es wurde abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 38 mg (100%). <sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 298 K): δ = 5.95 (m, 2H; OCH), 3.35–3.15 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>), 3.18 (s, 6H; NCH<sub>3</sub>), 3.15–3.05 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>), 2.95–2.73 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>), 2.68 (m, 2H; RhCH), 2.63 (d, <sup>3</sup>J(Rh,H) = 1.7 Hz, 3H; NCH<sub>2</sub>), 2.29–1.96 (m, 4H; RhCHCH<sub>2</sub>-exo, OCHCH<sub>2</sub>-exo), 1.53 (m, 2H; OCHCH<sub>2</sub>-endo), 1.41 (m, 2H; RhCHCH<sub>2</sub>-endo); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.33 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 298 K): δ = 107.3 (d, <sup>2</sup>J(Rh,C) = 4.6 Hz; OCH), 62.3, 58.3 und 56.1 (NCH<sub>2</sub>), 54.5 und 49.6 (NCH<sub>3</sub>), 28.1 und 27.0 (RhCHCH<sub>2</sub>, OCHCH<sub>2</sub>), 21.7 (d, <sup>1</sup>J(Rh,C) = 23.0 Hz; RhCH); FAB-MS (*m*-Noba/CH<sub>3</sub>CN): 398 [M<sup>+</sup>], 941 [2M + PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>; Elementaranalyse für C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>OPRh: ber. C 37.58, H 6.12, N 7.73; gef. C 37.26, H 5.93, 7.65.

**4b**·[PF<sub>6</sub>]: wurde analog **3**·[PF<sub>6</sub>], jedoch bei −10 °C hergestellt. <sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 298 K): δ = 9.23 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.4 Hz, 1H; Py-H6), 8.50 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.6 Hz, 1H; Py-H6), 7.10–8.10 (m, 6H; Py-H4, Py-H5 und Py-H3), 6.08 (m, 1H; OCH), 6.04 (m, 1H; OCH), 4.85 (d[AB], <sup>2</sup>J(H,H) = 15.6 Hz, 1H; NCH<sub>2</sub>Py), 4.67 (d[AB], <sup>2</sup>J(H,H) = 17.2 Hz, 1H; NCH<sub>2</sub>Py), 4.53 (d[AB], <sup>2</sup>J(H,H) = 15.6 Hz, 1H; NCH<sub>2</sub>Py), 4.16 (d[AB], <sup>2</sup>J(H,H) = 17.2 Hz, 1H; NCH<sub>2</sub>Py), 3.90–3.45 (m, 2H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.42 (m, 1H; RhCH), 2.91 (m, 1H; RhCH), 2.3–2.0 (m, 4H; RhCHCH<sub>2</sub>-exo, OCHCH<sub>2</sub>-exo), 1.85–1.05 (m, 8H; OCHCH<sub>2</sub>-endo, RhCHCH<sub>2</sub>-endo, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.91 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, 3H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.33 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 298 K): δ = 162.5 (Py-C2), 161.5 (Py-C2), 153.8 (Py-C6), 150.8 (Py-C6), 139.0 (Py-C4), 137.6 (Py-C4), 125.2 (Py-C3), 125.0 (Py-C3), 123.6 (Py-C5), 122.2 (Py-C5), 106.6 (d, <sup>2</sup>J(Rh,C) = 4.0 Hz; OCH<sub>2</sub>), 105.7 (d, <sup>2</sup>J(Rh,C) = 4.0 Hz; OCH<sub>2</sub>), 66.4 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 63.3 (NCH<sub>2</sub>Py), 63.2 (NCH<sub>2</sub>Py), 28.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 28.2, 27.7, 26.7 und 26.6 (RhCHCH<sub>2</sub>, OCHCH<sub>2</sub>), 25.2 (d, <sup>1</sup>J(Rh,C) = 19.4 Hz; RhCH<sub>2</sub>), 23.5 (d, <sup>1</sup>J(Rh,C) = 19.4 Hz; RhCH<sub>2</sub>), 20.9 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.9 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); FAB-MS (*m*-Noba/CH<sub>3</sub>CN): 482 [M<sup>+</sup>]; Elementaranalyse für C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>OPRh: ber. C 45.95, H 5.36, N 6.76; gef. C 44.29, H 5.07, N 6.45.

**5a**·[PF<sub>6</sub>]: 100 mg (0.30 mmol) [Rh(μ-Cl)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und 150 mg (0.54 mmol) tpa wurden in 25 mL MeOH 1 h bei −78 °C gerührt. Anschließend gab man 441 mg (2.4 mmol) K[PF<sub>6</sub>] hinzu. Nach Einengen fiel **5a**·[PF<sub>6</sub>] als gelbes Pulver aus, das abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 200 mg (59%). Bei 298 K treten für das Ethenfragment sowohl im <sup>1</sup>H- als auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **5a** zwei breite Singulets auf. Bei 263 K sind diese im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in zwei Dubletts von Triplets und im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum in zwei Dubletts aufgespalten. <sup>1</sup>H-NMR (500.14 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 263 K): δ = 9.43 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.7 Hz, 1H; Py-H6), 8.16 (d, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.8 Hz, 2H; Py-H6), 7.90–7.10 (m, 9H; Py-H4, Py-H5 und Py-H3), 5.69 (d[AB], <sup>2</sup>J(H,H) = 15.6 Hz, 2H; NCH<sub>2</sub>Py), 5.02 (d[AB], <sup>2</sup>J(H,H) = 15.6 Hz, 2H; NCH<sub>2</sub>Py), 4.76 (s, 2H; NCH<sub>2</sub>Py), 2.11 (dt, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.5 Hz, J(H,Rh) = 1.7 Hz, 2H; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 1.82 (dt, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.5 Hz, J(H,Rh) = 1.7 Hz, 2H; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.77 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 263 K): δ = 163.9 (Py-C2), 159.6 (Py-C2), 151.9 (Py-C6), 151.4 (Py-C6), 138.1 (Py-C4), 137.3 (Py-C4), 125.2 (Py-C3), 124.4 (Py-C3), 123.1 (Py-C5), 122.2 (Py-C5), 69.6 (NCH<sub>2</sub>Py), 64.3 (NCH<sub>2</sub>Py), 27.2 (d, J(C,Rh) = 18.0 Hz; C=C), 25.0 (d, J(C,Rh) = 19.7 Hz; C=C); FAB-MS (*m*-Noba/CH<sub>3</sub>CN): 421 [M<sup>+</sup>], 589 [M + Na + PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, 393 [M – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>; Elementaranalyse für C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>PRh: ber. C 42.42, H 3.93, N 9.98; gef. C 40.54, H 3.60, N 9.70. Auf gleichem Wege erhält man mit NaBF<sub>4</sub> **5a**·[BF<sub>4</sub>]. Elementaranalyse für C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Rh: ber. C 47.28, H 4.36, N 11.03; gef. C 47.25, H 4.46, N 10.80.

**5b**·[BPh<sub>4</sub>]: erhielt man analog **5a**·[PF<sub>6</sub>] mit Me-tpa und einer stöchiometrischen Menge an Na[BPh<sub>4</sub>]. <sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ = 7.86 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.3 Hz, 2H; Py-H6), 7.55–6.65 (m, 9H; Py-H4, Py-H5 und Py-H3), 7.37 (m, 8H; BAR-H2), 7.02 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, 8H; BAR-H3), 6.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, 4H; BAR-H4), 5.07 (d[AB], <sup>2</sup>J(H,H) = 15.3 Hz, 2H; NCH<sub>2</sub>Py), 4.23 (d[AB], <sup>2</sup>J(H,H) = 15.3 Hz, 2H; NCH<sub>2</sub>Py), 4.11 (s, 2H; NCH<sub>2</sub>Py), 3.33 (s, 3H; Py-CH<sub>3</sub>), 2.07 (br.s, 2H; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 1.94 (br.s, 2H; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>); FAB-MS (*m*-Noba/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 435 [M]<sup>+</sup>, 407 [M – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>; Elementaranalyse für C<sub>45</sub>H<sub>44</sub>BN<sub>4</sub>Rh: ber. C 71.63, H 5.88, N 7.42; gef. C 71.15, H 5.93, N 7.42.

**6a**·[PF<sub>6</sub>]: Zu einer Lösung von 50 mg **5a**·[PF<sub>6</sub>] in 5 mL MeOH gab man 0.1 mL einer 35proz. wäßrigen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung. Man rührte die Lösung 1 h bei −10 °C. Nach Zugabe von Ether fiel **6a**·[PF<sub>6</sub>] als blaßgelbes Pulver aus, das abfiltriert, mit Ether

gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 51 mg (100%).  $^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , 298 K):  $\delta$  = 9.03 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 5.7 Hz, 1H;  $\text{Py}_6\text{-H}_6$ ), 8.70 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 5.5 Hz, 2H;  $\text{Py}_6\text{-H}_6$ ), 8.10–7.20 (m, 9H;  $\text{Py}_6\text{-H}_4$ ,  $\text{Py}_6\text{-H}_5$  und  $\text{Py}_6\text{-H}_3$ ), 5.32 (d[AB],  $^2J(\text{H,H})$  = 15.4 Hz, 2H;  $\text{NCH}_2\text{Py}_6$ ), 5.13 (d[AB],  $^2J(\text{H,H})$  = 15.4 Hz, 2H;  $\text{NCH}_2\text{Py}_6$ ), 5.04 (s, 2H;  $\text{NCH}_2\text{Py}_6$ ), 4.97 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.5 Hz, 2H;  $\text{RhCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.90 (s, ca. 3H;  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2.35 (dt,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.5 Hz,  $^2J(\text{H,Rh})$  = 2.5 Hz, 2H;  $\text{RhCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (50.33 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , 298 K):  $\delta$  = 165.4 ( $\text{Py}_6\text{-C}_2$ ), 162.6 ( $\text{Py}_6\text{-C}_2$ ), 151.9 ( $\text{Py}_6\text{-C}_6$ ), 150.9 ( $\text{Py}_6\text{-C}_6$ ), 139.4 ( $\text{Py}_6\text{-C}_4$ ), 138.4 ( $\text{Py}_6\text{-C}_4$ ), 125.9 ( $\text{Py}_6\text{-C}_3$ ), 125.1 ( $\text{Py}_6\text{-C}_3$ ), 124.6 ( $\text{Py}_6\text{-C}_5$ ), 122.2 ( $\text{Py}_6\text{-C}_5$ ), 78.8 (d,  $^2J(\text{Rh,C})$  = 4.0 Hz;  $\text{RhCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 66.8 ( $\text{NCH}_2\text{Py}_6$ ), 64.7 ( $\text{NCH}_2\text{Py}_6$ ), 1.3 (d,  $^1J(\text{C,Rh})$  = 18.4 Hz;  $\text{RhCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); FAB-MS ( $m\text{-Noba}/\text{CH}_3\text{CN}$ ): 437  $[M]^+$ , 393  $[M - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]^+$ . **6a** fiel als Hydrat aus. Elementaranalyse für **6a**· $[\text{PF}_6] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_{2.5}\text{Rh}$ : ber. C 39.42, H 4.14, N 9.20; gef. C 38.60, H 3.62, N 9.41. Analog erhielt man mit  $\text{NaBPh}_4$  **6a**· $[\text{BPh}_4] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ . Elementaranalyse für **6a**· $[\text{BPh}_4] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{BN}_4\text{O}_{2.5}\text{Rh}$ : ber. C 67.44, H 5.79, N 7.15; gef. C 67.15, H 5.43, N 7.04.

**6b**· $[\text{BPh}_4] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ : Man gab bei  $-78^\circ\text{C}$  200 mg (0.51 mmol)  $\{[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{-}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]\}$  und 320 mg (1.05 mmol) Me-tpa zu 25 mL MeOH und rührte 1 h. Anschließend gab man 0.2 mL einer 35proz. wässrigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung hinzu und ließ die Lösung langsam auf Raumtemperatur aufwärmen. Nach dem Abfiltrieren ungelöster Anteile fiel nach Zugabe von 0.36 mg (1.06 mmol)  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  in 7 mL MeOH ein hellgelber Feststoff aus, der abfiltriert wurde. Nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/Hexan erhielt man reines **6b**· $[\text{BPh}_4] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  als leuchtend gelbe Kristalle, die sich für eine Kristallstrukturbestimmung eigneten. Ausbeute 654 mg (64%).  $^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  = 8.77 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 5.6 Hz, 2H;  $\text{Py}_6\text{-H}_6$ ), 7.80–6.50 (m, 9H;  $\text{Py}_6\text{-H}_4$ ,  $\text{Py}_6\text{-H}_5$  und  $\text{Py}_6\text{-H}_3$ ), 7.36 (m, 8H;  $\text{BAR-H}_2$ ), 7.01 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.4 Hz, 8H;  $\text{BAR-H}_3$ ), 6.86 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.4 Hz, 4H;  $\text{BAR-H}_4$ ), 4.81 (d[AB],  $^2J(\text{H,H})$  = 15.3 Hz, 2H;  $\text{NCH}_2\text{Py}_6$ ), 4.80 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.6 Hz, 2H;  $\text{RhCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.29 (d[AB],  $^2J(\text{H,H})$  = 15.3 Hz, 2H;  $\text{NCH}_2\text{Py}_6$ ), 4.10 (s, 2H;  $\text{NCH}_2\text{Py}_6$ ), 2.90 (s, 3H;  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2.83 (s, 3H;  $\text{Py}_6\text{-CH}_3$ ), 2.35 (dt,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.6 Hz,  $^2J(\text{H,Rh})$  = 2.6 Hz, 2H;  $\text{RhCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (75.47 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  = 164.7 (q,  $^1J(\text{C,B})$  = 48.6 Hz;  $\text{BAR-C}_1$ ), 164.5 ( $\text{Py}_6\text{-C}_2$ ), 164.2 ( $\text{Py}_6\text{-C}_2$ ), 161.6 ( $\text{Py}_6\text{-C}_6$ ), 152.5 ( $\text{Py}_6\text{-C}_6$ ), 139.5 ( $\text{Py}_6\text{-C}_4$ ), 138.5 ( $\text{Py}_6\text{-C}_4$ ), 136.8 ( $\text{BAR-C}_2$ ), 125.8 (q,  $^3J(\text{C,B})$  = 2.8 Hz;  $\text{BAR-C}_3$ ), 126.2 ( $\text{Py}_6\text{-C}_3$ ), 125.8 ( $\text{Py}_6\text{-C}_3$ ), 124.6 ( $\text{Py}_6\text{-C}_5$ ), 122.8 ( $\text{BAR-C}_4$ ), 119.6 ( $\text{Py}_6\text{-C}_5$ ), 80.6 (d,  $^2J(\text{Rh,C})$  = 4.2 Hz;  $\text{RhCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 66.6 ( $\text{NCH}_2\text{Py}_6$ ), 65.5 ( $\text{NCH}_2\text{Py}_6$ ), 26.7 ( $\text{Py}_6\text{-CH}_3$ ), 2.5 (d,  $^1J(\text{C,Rh})$  = 18.0 Hz;  $\text{RhCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); FAB-MS ( $m\text{-Noba}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 451  $[M]^+$ , 407  $[M - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]^+$ ; Elementaranalyse für **6b**· $[\text{BPh}_4] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{44}\text{H}_{47}\text{BN}_4\text{O}_{2.5}\text{Rh}$ : ber. C 67.76, H 5.94, N 7.02; gef. C 66.96, H 5.81, N 6.94.

Eingegangen am 8. April,

veränderte Fassung am 12. Juni 1997 [Z 10346]

**Stichworte:** Alkenkomplexe · N-Liganden · Oxidationen · Peroxide · Rhodium

- a) F. Freeman, C. O. Fuselier, C. R. Armstead, C. E. Dalton, P. A. Davidson, E. M. Karcheski, D. E. Krochman, M. N. Johnson, N. K. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1154; b) D. G. Lee, N. A. Noureldin, *ibid.* **1983**, *105*, 3188; c) A. K. Rappé, W. A. Goddard, *ibid.* **1982**, *104*, 3287; d) M. Schröder, E. C. Constable, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 734.
- Eine ausgezeichnete Übersicht bieten: a) K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431; b) K. A. Jørgensen, B. Schiøtt, *ibid.* **1990**, *90*, 1483.
- J. Blum, B. Zinger, D. Milstein, O. Buchman, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2961.
- J. Bakos, Á. Orosz, S. Csécri, I. Tóth, D. Sinou, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *116*, 85.
- a) A. A. Zlota, F. Frolow, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6411; b) M. J. Calhorda, A. M. Galvão, C. Ünaleroğlu, A. A. Zlota, F. Frolow, D. Milstein, *Organometallics* **1993**, *12*, 3316.
- Durch exocyclische Doppelbindungen stabilisierte 2-Metallaaxetane konnten durch Reaktion eines Peroxo-Metall-Komplexes mit einem Keten gewonnen werden: a) S. Baba, T. Ogura, S. Kawaguchi, H. Tokunan, Y. Kai, N. Kashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 910; b) L. Pandolfo, G. Paiaro, G. Valle, P. Ganis, *Gazz. Chim. Ital.* **1985**, *115*, 65; c) W. A. Herrmann, U. Küsthardt, A. Schäfer, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 817.
- a) R. Schlödder, J. A. Ibers, M. Lenarda, M. Gagliani, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6893; b) M. Lenarda, N. B. Pahor, M. Calligaris, M. Gagliani, L. Randaccio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 279.
- D. P. Klein, J. C. Hayes, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3704.
- In  $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{P}_2\text{O}_6)(\text{O-cod})]^{2-}$  sind die C-Atome einer der Doppelbindungen des cod-Liganden mit einem Ir- und einem O-Atom zu einem 2-Iridaaxetanring verknüpft: V. W. Day, W. G. Klempner, S. P. Lockledge, D. J. Main, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2031.
- Die Kristallstrukturen von **1** und einer Komplex **2** entsprechenden zweikernigen Verbindung wurden von uns bestimmt; noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- Die meisten  $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **4a** sind durch Signale von **4b** verdeckt, einige charakteristische Signale lassen jedoch die Bildung von **4a** vermuten.  $^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , 298 K):  $\delta$  = 8.95 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 5.4 Hz, 2H;  $\text{Py}_6\text{-H}_6$ ), 5.92 (m, 2H;  $\text{OCH}$ ), 2.77 (m, 2H;  $\text{RhCH}$ ).

- In Lösung scheint das  $\eta^4\text{-cod}$ -Fragment von **2** auf der NMR-Zeitskala zwischen 298 und 183 K schnell zu rotieren. Diese (Pseudo-)Rotation läßt sich mit einem raschen Wechsel zwischen trigonal-bipyramidaler und quadratisch-pyramidaler Koordination erklären. Die durch Oxidation von **2** bei Raumtemperatur erhaltenen Produkte **4a** und **4b** entstehen somit durch Angriff von  $\text{H}_2\text{O}_2$  an beide geometrische Isomere, wobei die Oxidation eines Isomers kinetisch bevorzugt ist.
- Kristallstrukturanalyse von **3**· $[\text{PF}_6]$ :  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{N}_3\text{OPRh}$ ,  $M_r$  = 543.34, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a$  = 10.2472(10),  $b$  = 13.0331(8),  $c$  = 15.5345(8) Å,  $\beta$  = 90.012(6)°,  $V$  = 2074.7(3) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ver.}}$  = 1.740 g cm<sup>-3</sup>; blaßgelbe Kristalle durch langsame Kristallisation einer gesättigten Lösung in Methanol. Enraf-Nonius-CAD4T-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator,  $\lambda$  = 0.710730 Å),  $T$  = 150 K, Strukturlösung mit DIRDIF [24a] (PATTY [24b] zur Bestimmung der Schweratome), H-Atome zunächst auf idealisierten Lagen positioniert und anschließend verfeinert,  $R_1$  = 0.0441 (für 3399 beobachtete Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2$  = 0.0929 (alle Daten) für sämtliche 394 Parameter. – Kristallstrukturanalyse von **6b**· $[\text{BPh}_4] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{C}_{45}\text{H}_{47}\text{BN}_4\text{O}_{2.5}\text{Rh}$ ,  $M_r$  = 794.56, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a$  = 9.3022(3),  $b$  = 11.8120(2),  $c$  = 18.3852(4) Å,  $\alpha$  = 78.781(5)°,  $\beta$  = 88.275(3)°,  $\gamma$  = 85.428(3)°,  $V$  = 1974.99(8) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 2,  $\rho_{\text{ver.}}$  = 1.336 g cm<sup>-3</sup>. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator,  $\lambda$  = 1.541838 Å),  $T$  = 173 K, Strukturlösung mit DIRDIF [24a] (PATTY [24b] zur Bestimmung der Schweratome). Nachdem zunächst starke Fehlordnung angenommen worden war, erkannten wir die pseudozentrosymmetrische Anordnung zweier Kationen, zweier Anionen und dreier Wassermoleküle je Elementarzelle (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ). Diese Struktur ließ sich mit einem Inversionsfehlordnungs-Modell in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  hinreichend verfeinern. Nicht-rhodiumatome mit Restriktionsverfeinerung (SHELXL-93) [24c].  $R_1$  = 0.0566 (für 6908 beobachtete Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2$  = 0.1786 (alle Daten) für sämtliche 727 Parameter. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication“ no. CCDC-100377“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcryst.cam.ac.uk).
- a) D. M. Walba, M. D. Wand, M. C. Wilkes, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4396; b) J. E. Baldwin, M. J. Crossley, E. M. M. Lehtonen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 918.
- D. R. Russell, P. A. Tucker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 841.
- a) M. Alvarez, N. Luga, R. Mathieu, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 249; b) R. Graziani, G. Bombieri, L. Volponi, C. Panatoni, R. J. H. Clark, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1236; c) S. C. Haefner, K. R. Dunbar, C. Bender, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9540; d) G. E. Efe, E. O. Schlemper, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1611; e) E. Lindner, Q. Wang, H. A. Meyer, R. Fawzi, M. Steimann, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, 289; f) S. J. Chadwell, S. J. Coles, P. G. Edwards, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3551.
- Bei Raumtemperatur erhält man **6a** im Gemisch mit mindestens einer weiteren Verbindung, möglicherweise einem geometrischen Isomer von **6a**.
- H. Nagao, N. Komeda, M. Mukaida, M. Suzuki, K. Tanaka, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6809.
- R. Cramer, J. A. McCleverty, J. Bray, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 86.
- a) S. E. Kegley, C. J. Schaverien, J. H. Freudenberger, R. G. Bergman, S. P. Nolan, C. D. Hoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5653; b) Y. J. Kim, K. Osakada, A. Takenaka, A. Yamamoto, *ibid.* **1990**, *112*, 1096; c) G. M. Kapteijn, A. Dervisi, D. M. Grove, H. Kooijman, M. T. Lakin, A. L. Spek, G. van Koten, *ibid.* **1995**, *117*, 10939; d) C. D. Bugno, M. Pasquali, P. Leoni, P. Sabatino, D. Braga, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1390.
- a) M. P. Doyle, W. R. Winchester, S. H. Simonsen, R. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 193; b) P. Caddy, M. Green, J. A. K. Howard, J. M. Squire, N. J. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 400; c) M. A. Calvo, A. M. M. Lanfredi, L. A. Oro, M. R. Pinillos, C. Tejeda, A. Tiripicchio, F. Uguzzoli, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1147.
- G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 88.
- dpbn wurde nach der Vorschrift für  $N,N,N',N'$ -Tetrakis(pyridin-2-ylmethyl)ethylen-diamin (tpen) hergestellt: H. Toftlund, S. Yde-Andersen, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1981**, *35*, 575.
- a) DIRDIF-96 (Kristallstrukturbestimmung mit Patterson- und Direkten Methoden über Differenz-Strukturaktoren): P. T. Beurskens, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, S. Garcia-Grandia, R. O. Gould, R. Israel, J. M. M. Smits, Laboratory of Crystallography, Department of Inorganic Chemistry, Universität Nijmegen (Niederlande), **1996**; b) P. T. Beurskens, G. Beurskens, M. Strumpel, C. E. Nordman in *Patterson and Pattersons* (Hrsg.: J. P. Glusker, B. K. Patterson, M. Rossi), Clarendon, Oxford, **1987**, S. 356; c) SHELXL-93: G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**.