

T. Dirnberger, H. Werner

## Studien zur C–H-Aktivierung, VIII<sup>[1]</sup>

## Hydrido(vinyl)rhodium(III)-Komplexe aus $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ und Olefinen

Thomas Dirnberger und Helmut Werner\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 18. Februar 1992

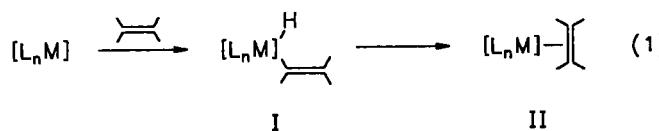
**Key Words:** Rhodium(I) complexes / Olefin complexes / Hydrido(vinyl)rhodium(III) complexes / C – H Activation / Carbonyl compounds,  $\alpha,\beta$ -unsaturated, reactions of

**Studies on C–H Activation, VIII<sup>11</sup>. – Hydrido(vinyl)rhodium(III) Complexes from [RhCl(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and Olefins**

The reaction of  $[\text{RhCl}(\text{PiPr}_3)_2]_n$  (**1**) with methyl vinyl ketone leads to the formation of the olefin complex *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CH}_2=\text{CHC(O)Me})(\text{PiPr}_3)_2]$  (**2**) which rearranges at ambient temperatures to give the hydrido(vinyl)rhodium(II) isomer  $[\text{RhHCl}(\text{CH}=\text{CHC(O)Me})(\text{PiPr}_3)_2]$  (**3**). From **1** and the  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones  $\text{RCH}=\text{CHC(O)Me}$  ( $\text{R} = \text{MeO, Me, Ph}$ ) the corresponding hydrido(vinyl) derivatives  $[\text{RhHCl}(\text{CR}=\text{CHC(O)Me})(\text{PiPr}_3)_2]$  (**5**–**7**) are directly obtained. Treatment of **1** with acroleine  $\text{CH}_2=\text{CHC(O)H}$  gives the olefin complex *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CH}_2=\text{CHC(O)H})(\text{PiPr}_3)_2]$  (**8**) that does not react by C–H activation but by elimination of ethylene to form the carbonyl compound *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$  (**4**). The reactions of **1** with  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$ , (*E*)- and (*Z*)- $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CH}-$

(CO<sub>2</sub>Me) afford monomeric (**10**, **12**) or dimeric (**14**) olefin-rhodium(I) compounds from which **12** is transformed by UV irradiation to give the hydrido(vinyl) isomer [RhHCl-(C(CO<sub>2</sub>Me)=CHC(O)OMe)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**). Structurally related hydrido(vinyl)rhodium(III) complexes [RhHCl(CH=C(Me)-C(O)OMe)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**) and [RhHCl(CH=C(R)C(O)NH<sub>2</sub>)-(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**20**, **21**) are obtained either directly from **1** and the  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compound or in two steps via the olefinrhodium(I) precursor. The IR and NMR data of the hydrido(vinyl) compounds prove unambiguously that the vinyl ligand is coordinated by the carbon and the carbonyl oxygen atom.

In jüngster Zeit wurde an mehreren Beispielen gezeigt<sup>[2]</sup>, daß Ethen mit geeigneten Metallverbindungen nicht nur — wie vorher stets beobachtet — unter  $\pi$ -Komplexbildung, sondern auch unter C—H-Bindungsspaltung und oxidativer Addition zu Hydrido(vinyl)metall-Komplexen reagiert. Dabei zeigte es sich, daß für die Bildung eines Produkts der allgemeinen Zusammensetzung  $[L_nMH(CH=CH_2)]$  (I) aus einer reaktiven Vorstufe  $[L_nM]$  und Ethen in den meisten Fällen eine *photochemische* Aktivierung notwendig ist und die Hydrido(vinyl)-Verbindung mehr oder weniger rasch zu dem entsprechenden, thermodynamisch stabileren Olefin-Komplex  $[L_nM(CH_2=CH_2)]$  (II) isomerisiert. Die Isomerisierung (siehe Gl. 1) ist häufig kinetisch gehemmt, und zwar vor allem dann, wenn M ein Metall der 5d-Reihe, wie z.B. Rhenium, Osmium oder Iridium, ist<sup>[2a,c,f]</sup>.



Die Abstufung der thermodynamischen Stabilität gemäß  $I < II$  kann sich allerdings umkehren, wenn substituierte Olefine  $CH_2=CHX$  eingesetzt werden und die Vinyl-Metall-Bindung durch eine zusätzliche Koordination des Substituenten X an das Metall stabilisiert wird. Wir haben kürzlich über erste Beispiele solcher (irreversiblen) Umwandlungen

von Olefin- in Hydrido(vinyl)metall-Komplexe für  $M = \text{Iridium}$  berichtet und dabei auf die zum Teil sehr milden Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur, keine Bestrahlung) aufmerksam gemacht<sup>[3]</sup>. In der vorliegenden Arbeit zeigen wir, daß dies kein Einzelfall ist und auch für  $M = \text{Rhodium}$  die Stabilitäts-Abstufung  $[\text{L}_n\text{M}(\text{CH}_2=\text{CHX})] < [\text{L}_n\text{MH-}(\eta^2\text{-CH}=\text{CHX})]$  gilt.

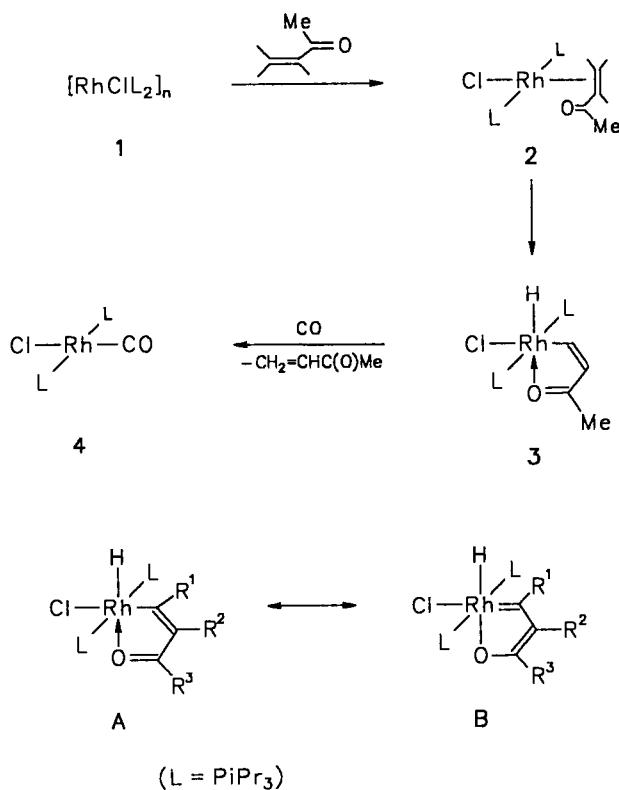
## Reaktionen von $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]_n$ mit Vinyl-Ketonen und -Aldehyden

Der Bis(phosphan)rhodium(I)-Komplex  $[\text{RhCl}(\text{PiPr}_3)_2]$ , (**1**)<sup>[4]</sup>, der im Kristall dimer<sup>[5]</sup>, in Lösung jedoch monomer ist<sup>[6]</sup>, reagiert mit Methylvinylketon (MVK) bereits bei Raumtemperatur sehr rasch. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung isoliert man einen roten kristallinen Feststoff, dessen analytische Zusammensetzung der eines 1:1-Addukts aus **1** ( $n = 1$ ) und MVK entspricht. Die Annahme, daß **2** ein  $\pi$ -Olefin-Komplex ist (siehe Schema 1), wird vor allem durch das IR-Spektrum gestützt, in dem die C = O-Valenzschwingung bei  $1682 \text{ cm}^{-1}$ , d. h. im charakteristischen Bereich für konjugierte Carbonylfunktionen, erscheint. Bei einer Wechselwirkung der Ketogruppe mit dem Metall wäre die  $\nu(\text{C} = \text{O})$ -Bande bei wesentlich kleineren Wellenzahlen zu erwarten<sup>[7,8]</sup>.

In Lösung zeigt Komplex 2 ein dynamisches Verhalten. Die noch nicht abgeschlossenen temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Studien deuten allerdings darauf hin, daß

verschiedene Umwandlungsprozesse auftreten. So gibt es Hinweise, daß bei Temperaturen oberhalb  $-20^{\circ}\text{C}$  neben der Rotation des Methylvinylketons um die Metall-Olefin-Bindungssachse<sup>[9]</sup> eine reversible Dissoziation eines Phosphanliganden unter Bildung eines Teilchens der Brutto-Zusammensetzung  $[\text{RhCl}(\text{CH}_2=\text{CHC(O)Me})(\text{PiPr}_3)]$  stattfindet, wobei offen bleibt, ob diese Verbindung dimer ist oder in ihr MVK als 4-Elektronen-Donor fungiert. Eine solche Koordination ist nicht ungewöhnlich und z. B. in Wolfram-<sup>[7]</sup>, Nickel-<sup>[8]</sup> und Ruthenium-Komplexen<sup>[10]</sup> belegt. Vinogradov und Mitarbeiter haben kürzlich mit Hilfe von  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{35}\text{Cl}$ -NMR-Messungen gezeigt, daß in Lösung auch ein Gleichgewicht zwischen  $[\text{RhCl}(\text{PMe}_3)_3]$  und Methylvinylketon unter Beteiligung von Species mit  $\eta^2$ - und  $\eta^4$ -koordiniertem MVK existiert<sup>[11]</sup>.

Schema 1



Beim Erwärmen einer Lösung von **2** auf  $40^{\circ}\text{C}$  und mehr findet eine Folgereaktion statt, die nahezu quantitativ zu dem isomeren Hydrido(vinyl)-Komplex **3** führt. Der in Schema 1 angegebene Strukturvorschlag wird sowohl durch die IR-Daten (Erniedrigung der C=O-Valenzschwingung auf  $1560\text{ cm}^{-1}$ ) als auch durch die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten bestätigt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum findet man für die Vinylprotonen Signale bei  $\delta$  9.81 und 6.49 (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), die im Unterschied zu der entsprechenden Iridiumverbindung<sup>[3]</sup> aufgrund von HH-, PH- und RhH-Kopplungen eine Multiplettstruktur aufweisen. Die Hydridresonanz erscheint im Hochfeldbereich bei  $\delta$   $-18.20$  als Dublett-von-Triplets. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt für das  $\alpha$ -C-Atom des Vinylliganden ein Signal bei  $\delta$  217.4, d. h. bei ziemlich tiefem Feld, was darauf

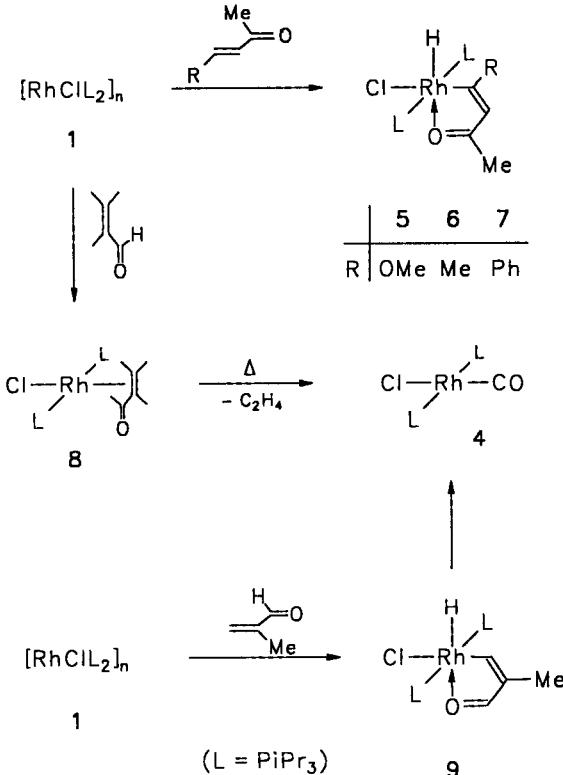
hinweist, daß die Bindungsverhältnisse in dem Fünfring durch die zwei Grenzformeln **A** und **B** (siehe Schema 1) zu beschreiben sind. Für nicht-resonanzstabilisierte Vinyl-Metallverbindungen liegt die  $\alpha$ -C-Resonanz im allgemeinen zwischen  $\delta$  120 und  $160$ <sup>[12]</sup>, während in Carben-Metallkomplexen das Signal des Carben-Kohlenstoffatoms bei  $\delta$  250–360 erscheint<sup>[13]</sup>.

Bei Raumtemperatur und Normaldruck verhält sich **3** gegenüber CO inert. Erst bei 50 bar CO-Druck tritt eine Umsetzung ein, die jedoch nicht zu einer CO-Insertion in die Metall-Vinyl-Bindung führt, sondern die Carbonylrhodium-Verbindung **4** liefert (Schema 1). Daneben ist NMR-spektroskopisch freies MVK nachzuweisen. Wir vermuten, daß bei der Reaktion zuerst der Chelatring an der Rh–O-Bindung geöffnet und CO an das Metall addiert wird. Danach findet eine reduktive Eliminierung von MVK statt, bei der **4** entsteht. Versuche, die Rhodium-Sauerstoff-Bindung durch  $\text{PMe}_3$  oder  $\text{CNMe}$  zu spalten, blieben erfolglos.

Die Umsetzungen von **1** mit den Methylvinylketon-Derivaten  $\text{MeOCH}=\text{CHC(O)Me}$ ,  $\text{MeCH}=\text{CHC(O)Me}$  und  $\text{PhCH}=\text{CHC(O)Me}$  ergeben direkt die Hydrido(vinyl)-Komplexe **5–7** (Schema 2). Im Gegensatz zu der Reaktion mit MVK sind für die hierbei erfolgende C–H-Aktivierung jedoch höhere Temperaturen ( $80^{\circ}\text{C}$  in Toluol) und ein Überschuß des funktionalisierten Olefins notwendig. In keinem Fall ließ sich intermediär die Bildung einer  $\pi$ -Olefin-Metallverbindung nachweisen.

**5–7** sind ebenso wie **3** rote kristalline Feststoffe, die in den meisten organischen Solventien gut löslich und nur wenig luftempfindlich sind. Ein Vergleich der spektroskopischen Daten von **5–7** mit denen von **3** zeigt, daß im  $^1\text{H}$ -NMR-

Schema 2



Spektrum das Resonanzsignal des Vinylprotons am  $\beta$ -C-Atom für **5** deutlich und für **6** geringfügig hochfeldverschoben ist (für **7** ist es durch die Signale der Phenylprotonen verdeckt), während das Hydridsignal für **5** und **7** bei tieferem und dasjenige für **6** bei höherem Feld als im Fall von **3** erscheint. Die chemische Verschiebung für die Phosphorresonanz (die unter Off-Resonance-Bedingungen ein Dublett-von-Dubletts, hervorgerufen durch Rh-P- und P-H-Kopplung, ist) nimmt (in  $C_6D_6$ ) in der Reihenfolge **5** > **6** > **7** ab.

Acrolein, der einfachste  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyd, reagiert ebenso wie MVK mit **1** spontan unter Bildung des Olefin-Komplexes **8**, ein roter kristalliner Feststoff, dessen Zusammensetzung elementaranalytisch gesichert ist. In Lösung, wo ähnliche dynamische Phänomene auftreten wie bei **2**, wandelt sich **8** bei Raumtemperatur innerhalb von ca. 30 min in die Carbonylverbindung **4** um. Diese bildet sich auch, und zwar praktisch quantitativ, wenn **1** mit einer äquimolaren Menge Methacrolein in siedendem Benzol umgesetzt wird. Führt man die Reaktion von **1** mit  $CH_2=C(Me)C(O)H$  bei Raumtemperatur durch, so beobachtet man ebenfalls im Verlauf von vier Stunden eine Farbänderung von Rotviolettt nach Gelb. Aus der Lösung lässt sich ein gelber Feststoff isolieren, dessen  $^{31}P$ -NMR-Spektrum das Vorliegen von zwei Verbindungen in etwa gleicher Menge anzeigt. Während das Resonanzsignal bei  $\delta$  48.9 dem Carbonyl-Komplex **4** zuzuordnen ist, stammt das zweite Signal bei  $\delta$  44.7 vermutlich von der zu **3** isomeren Hydrido(vinyl)-Verbindung **9** (siehe

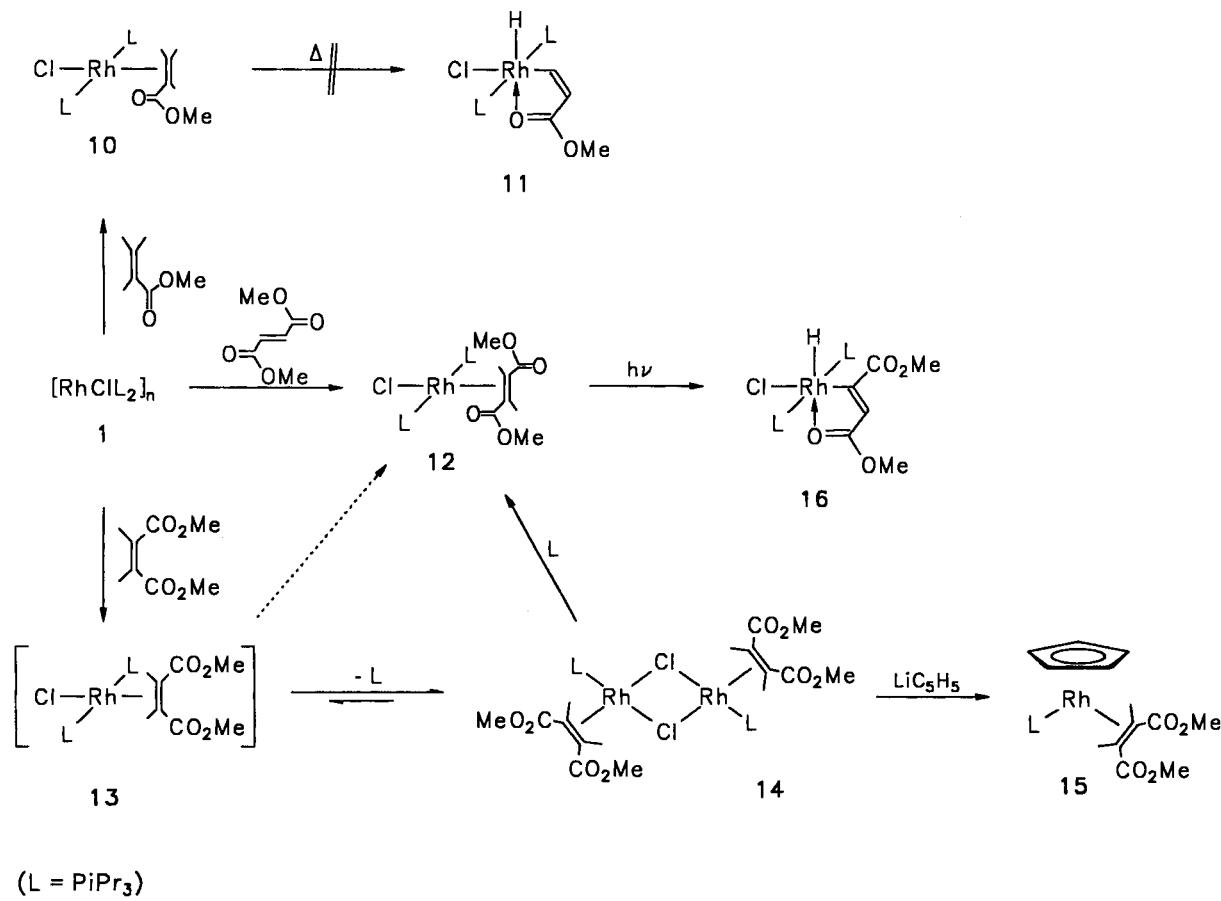
Schema 2). Es spaltet unter Off-Resonance-Bedingungen in ein Dublett-von-Dubletts auf und bestätigt damit die Existenz eines metallgebundenen Kohlenstoffatoms, für das man im  $^1H$ -NMR-Spektrum eine Resonanz im Hochfeldbereich bei  $\delta$  –18.13 findet. Eine Isolierung von **9** in reiner Form gelang nicht. Bei den Versuchen zur Auftrennung des Produktgemisches durch Säulenchromatographie oder fraktionierende Kristallisation trat stets eine mehr oder weniger rasche Umwandlung von **9** in **4** ein.

### Reaktionen von $[RhCl(PiPr_3)_2]$ mit $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern und -amiden

Bei Zugabe von Acrylsäure-methylester im Molverhältnis 1:1 zu einer Benzollösung von **1** bildet sich in wenigen Minuten der Olefin-Komplex **10** (Schema 3), der als Feststoff in ca. 80proz. Ausbeute anfällt. Versuche, Verbindung **10**, die in Lösung ein ähnlich dynamisches Verhalten aufweist wie **2** und **8**, in den isomeren Hydrido(vinyl)-Komplex **11** zu überführen, brachten keinen Erfolg. Auch bei längerem Erhitzen oder bei Bestrahlung kann neben anderen, nicht näher identifizierbaren Produkten die Bildung der Carbonyl-Verbindung **4** nachgewiesen werden.

Die Umsetzungen von **1** mit Fumarsäure-dimethylester (FDE) und Maleinsäure-dimethylester (MDE) nehmen einen teilweise überraschenden Verlauf. Während aus **1** und FDE der erwartete Olefin-Komplex **12** entsteht, bildet sich mit

Schema 3



MDE die zweikernige Verbindung **14**, die als orangeroter Feststoff direkt aus der Reaktionslösung ausfällt. Sowohl die spektroskopischen Daten (siehe Experimentalteil) als auch die Umsetzungen von **12** und **14** mit CO, die zur Freisetzung von FDE und MDE (d.h. der eingesetzten Olefinerivate) führen, stützen den in Schema 3 angegebenen Strukturvorschlag. Bezuglich des Reaktionsverlaufs nehmen wir an, daß **1** mit MDE zuerst zu dem einkernigen Olefin-Komplex **13** reagiert, der labil ist und sich unter Phosphanabspaltung und Brückenbildung stabilisiert. Der Schritt von **13** nach **14** ist wahrscheinlich reversibel, da bei Zugabe von Triisopropylphosphan zu einer Suspension von **14** in Benzol die Verbindung **12** entsteht. Wir nehmen an, daß diese Umwandlung über **13** als Zwischenstufe verläuft und sich in dieser die sperrigen Isopropylgruppen und die auf einer Seite der Doppelbindung stehenden  $\text{CO}_2\text{Me}$ -Substituenten so stark behindern, daß als Ausweg eine Isomerisierung des Olefins erfolgt. Beispiele für Übergangsmetall-induzierte Umlagerungen von Malein- in Fumarsäure-dimethylester sind schon seit langerem bekannt<sup>[14]</sup> und kürzlich erst von Bianchini et al.<sup>[15]</sup> auch für Rhodium als Zentralatom beschrieben worden. Freies Triisopropylphosphan bewirkt (in Benzol) keine Isomerisierung von MDE zu FDE, so daß diese Möglichkeit im Hinblick auf die Bildung von **12** aus **14** und  $\text{PiPr}_3$  auszuschließen ist.

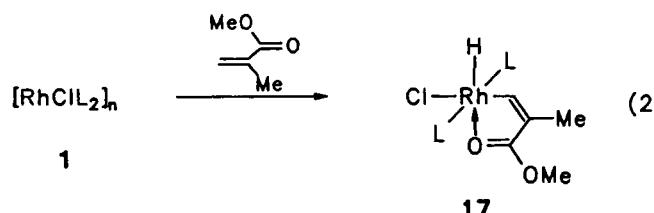
Bezüglich der spektroskopischen Daten unterscheiden sich **12** und **14** signifikant. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Zweikernkomplexes zeigt bei Raumtemperatur scharfe Signalgruppen, von denen das Dublett-von-Dubletts für die olefinischen Protonen bei  $\delta$  3.12 besonders charakteristisch ist. Es tritt gegenüber dem Signal der  $=\text{CH}$ -Protonen von **12** um ca. 1 ppm hochfeldverschoben auf. Sehr markante Unterschiede in der chemischen Verschiebung und in der Größe der RhP-Kopplungskonstanten sind auch in den  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren von **12** und **14** festzustellen.

Wie andere chloroverbrückte zweikernige Rhodiumverbindungen des Typs  $[\text{RhCl}(\text{Olefin})(\text{PR}_3)]_2$ <sup>[16]</sup> reagiert auch **14** bereitwillig mit  $\text{LiC}_5\text{H}_5$ . Es entsteht nahezu quantitativ der Halbsandwichkomplex **15** (Schema 3), der als orangerotes Kristallpulver isoliert wird. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet man wie im Fall von **14** jeweils ein Dublett-von-Dubletts für die  $=\text{CH}$ - und  $\text{PCHCH}_3$ -Protonen, und eine solche Aufspaltung tritt auch im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum für das Resonanzsignal der olefinischen Kohlenstoffatome auf. Ein Indiz für das Vorliegen der identischen Baueinheit  $\text{Rh}[(Z)\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})](\text{PiPr}_3)$  in den Verbindungen **14** und **15** ist ebenfalls der Wert der Kopplungskonstante  $J(\text{RhP})$ , die für **14** 183.1 und für **15** 181.7 Hz beträgt.

Der Fumarsäure-dimethylester-Komplex **12** reagiert thermisch nicht zu einem Hydrido(vinyl)-Isomer. Bestrahlte man jedoch eine konzentrierte benzolische Lösung von **12** mit einer 450-W-UV-Lampe, so ist neben einer langsamen Farbaufhellung die Bildung eines orangegelben Niederschlags zu beobachten. Dessen  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum weist auf das Vorliegen von zwei Verbindungen hin, von denen eine überraschenderweise der Zweikernkomplex **14** (Phosphorresonanz bei  $\delta$  73.2) ist. Das zweite Reaktionsprodukt ist der erwartete Hydrido(vinyl)-Komplex **16**, der sich bei längerer Bestrahl-

lung (12 h) und geringerer Konzentration der Lösung fast ausschließlich bildet. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **16** zeigt die charakteristischen Signale des Vinylprotons am  $\beta$ -C-Atom bei  $\delta$  6.64 und des metallgebundenen Wasserstoffatoms bei  $\delta$  –20.37 (Aufspaltung jeweils zum Dublett-von-Triplets), so daß an dem Strukturvorschlag kein Zweifel besteht.

Bei der Umsetzung von Methacrylsäure-methylester mit **1** in Benzol bei 80°C entsteht direkt (d.h. ohne daß ein zu **10** analoger Olefin-Komplex nachzuweisen ist) die Hydrido(vinyl)rhodium(III)-Verbindung **17** (siehe Gl. 2). Sie ist durch die Elementaranalyse und die spektroskopischen Daten eindeutig charakterisiert. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist das Hydridsignal im Vergleich zu den strukturell ähnlichen Komplexen **3** und **5–7** hochfeldverschoben ( $\delta$  ca. –20) und auch bezüglich der Lage der Signale des Vinylprotons (im  $^1\text{H-NMR}$ ) und des  $\alpha$ -C-Atoms (im  $^{13}\text{C-NMR}$ ) ist gegenüber **3** eine Hochfeldverschiebung festzustellen. Der „Vinyl-Grenzformel“ **A** (Schema 1) sollte also im Fall von **17** ein stärkeres Gewicht als für **3** zukommen.



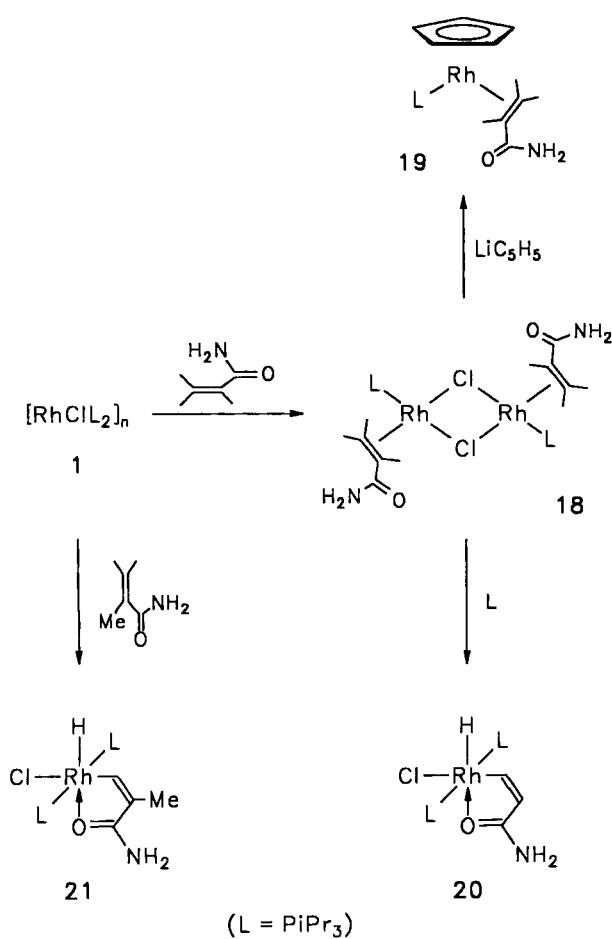
Kein Unterschied besteht zwischen **3** und **17** hinsichtlich des Verhaltens gegenüber  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  und CO. Selbst nach längerem Durchleiten dieser Gase durch Benzol-Lösungen des Hydrido(vinyl)-Komplexes **17** erhält man diesen quantitativ zurück.

Bei der Einwirkung einer äquimolaren Menge von Acrylsäureamid auf Lösungen von **1** tritt wie bei der entsprechenden Reaktion von **1** mit Maleinsäure-dimethylester nicht nur eine Farbänderung, sondern auch eine Niederschlagsbildung auf. Der ausfallende gelbe kristalline Feststoff ist vermutlich die chloroverbrückte Zweikernverbindung **18**, von der wegen ihrer Schwerlöslichkeit keine aussagekräftigen NMR-Spektren erhalten werden konnten. Sie reagiert, ebenso wie der vergleichbare Komplex **14**, mit  $\text{LiC}_5\text{H}_5$  zu dem Cyclopentadienylmetall-Derivat **19**, dessen Zusammensetzung durch Massenspektrum und Elementaranalyse gesichert ist. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **19** zeigt für die drei Vinylprotonen drei gut getrennte Signale, die durch  $\text{RhH}$ -,  $\text{PH}$ - und zweifache  $\text{HH}$ -Kopplung jeweils zu einem Multiplett aufgespalten sind.

Gibt man einen Überschuß von  $\text{PiPr}_3$  zu einer benzolischen Suspension von **18** und behandelt diese drei Stunden im Ultraschallbad, so wandelt sich die Zweikernverbindung quantitativ in den Hydrido(vinyl)-Komplex **20** (Schema 4) um. Charakteristisch im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **20** sind zwei Dublett-von-Dubletts-von-Triplets bei  $\delta$  8.89 und 5.95, die den beiden Vinylprotonen zuzuordnen sind. Bei der Umsetzung von **1** mit Methacrylsäureamid entsteht bei Ultraschallbestrahlung direkt (d.h. ohne Hinweis auf eine Zwischenstufe) in ca. 90proz. Ausbeute die zu **20** analoge Verbindung **21**, deren Eigenschaften und deren spektroskopische

Daten weitgehend mit denjenigen von **20** übereinstimmen. Die C=O-Valenzschwingung ist im IR-Spektrum, ebenso wie im Fall von **3**, **5–7**, **17** und **20**, sehr stark erniedrigt (auf  $1567\text{ cm}^{-1}$ ), was für eine recht intensive Wechselwirkung der Carbonylgruppe mit dem Zentralmetall spricht.

Schema 4



### Schlußbemerkung

Die hier vorgestellten Ergebnisse machen deutlich, daß der in monomerer Form elektronisch und koordinativ ungesättigte Komplex **1** mit zahlreichen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen unter C–H-Aktivierung zu Hydrido(vinyl)rhodium(III)-Derivaten reagiert. In einigen Fällen gelingt es, die dabei als Zwischenstufen auftretenden quadratisch-planaren Olefinrhodium(I)-Komplexe zu fassen. Unabhängig vom Substitutionsmuster an der C=C-Doppelbindung sind jedoch von den isomeren Olefin- und Hydrido(vinyl)metall-Verbindungen die letzteren thermodynamisch stabiler, wie es auch bei den analogen Iridiumkomplexen beobachtet worden ist. Die in früheren Arbeiten<sup>[2a–f]</sup> festgestellte Stabilitätsabstufung  $[\text{L}_n\text{M}(\text{CH}_2=\text{CHX})] > [\text{L}_n\text{MH}(\text{CH}=\text{CHX})]$  gilt also nur, wenn X nicht eine Acyl-, Car- oder eine damit verwandte Gruppe ist, die durch eine zusätzliche Wechselwirkung die Hydrido(vinyl)metall-Anordnung stabilisiert. Wir haben schon kurz darauf hingewiesen<sup>[3]</sup>, daß Kom-

plexe des allgemeinen Typs  $\text{L}_n\text{MH}[\text{CH}=\text{CHC(O)R}]$  auch aus Hydridometall-Vorstufen und substituierten Alkinen erhältlich sind.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (SFB 347) und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung sowie der *Degussa AG* für wertvolle Chemikalienspenden. Für die Massenspektren sind wir Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich, für Elementaranalysen und DTA-Messungen Frau R. Schedl, Frau U. Neumann und Herrn C. P. Kneis und für spektroskopische Messungen Frau Dr. M. Lippert, Frau Dr. B. Strecker und Herrn Dr. S. Stahl zu großem Dank verbunden. Besonders danken möchten wir auch Herrn Dr. J. Wolf, Herrn Dr. L. H. Gade und Herrn Dipl.-Chem. P. Schwab für vielfältige und tatkräftige Hilfestellung.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindung  $[\text{RhCl}(\text{PiPr}_3)_2]_n$  (**1**) wurde nach Literaturangabe synthetisiert<sup>[4b]</sup>; Angabe der Menge von **1** in mmol stets für  $n = 1$ . – Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit DTA bestimmt.

1. *Synthese von trans-[RhCl(CH<sub>2</sub>=CHC(O)Me)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2):* Eine Lösung von 101 mg (0.22 mmol) **1** in 5 ml Benzol wird mit 18  $\mu\text{l}$  (0.22 mmol) Methylvinylketon versetzt und 5 min bei Raumtemp. gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand in ca. 2 ml Hexan gelöst. Nach Abkühlen der Hexan-Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  kristallisiert ein roter Feststoff, der abfiltriert, mehrmals mit kaltem Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 76 mg (65%), Schmp.  $75^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{C=O}) 1682\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{ClO}_2\text{Rh}$  (528.9) Ber. C 49.96 H 9.15  
Gef. C 49.81 H 9.27

2. *Synthese von [RhHCl(CH=CHC(O)Me)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (3):* Eine Lösung von 100 mg (0.19 mmol) **2** in 5 ml Benzol wird 24 h bei Raumtemp. oder 2 h bei  $80^\circ\text{C}$  gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in 3 ml Hexan/Benzol (2:1) gelöst und die Lösung über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Akt.-Stufe V) chromatographiert. Mit Hexan/Benzol (2:1) wird eine hellgelbe Zone eluiert, die nach Entfernen des Lösungsmittels farblose Kristalle liefert; Ausb. 80 mg (80%), Schmp.  $130^\circ\text{C}$  (Zers.). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 529 (1) [ $\text{M}^+$ ], 493 (29) [ $\text{M}^+ - \text{HCl}$ ], 459 (60) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2=\text{CHC(O)Me}$ ], 369 (42) [ $\text{M}^+ - \text{PiPr}_3$ ], 70 (62) [ $\text{CH}_2=\text{CHC(O)Me}^+$ ]. – IR (KBr):  $\nu(\text{RhH}) 2113$ ,  $\nu(\text{C=O}) 1560\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):  $\delta = 9.81$  (m, RhCH), 6.49 (d, br,  $J(\text{HH}) = 7.4\text{ Hz}$ ,  $\text{CHC(O)Me}$ ), 2.38 (m,  $\text{PCHCH}_3$ ), 2.04 (t,  $J(\text{PH}) = 1.4\text{ Hz}$ ,  $\text{C(O)CH}_3$ ), 1.29 und 1.12 (jeweils dvt,  $N = 13.4$ ,  $J(\text{HH}) = 7.0\text{ Hz}$ ,  $\text{PCHCH}_3$ ),  $-18.20$  [dt,  $J(\text{RhH}) = 24.1$ ,  $J(\text{PH}) = 12.3\text{ Hz}$ , RhH]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3 MHz):  $\delta = 217.42$  [dt,  $J(\text{RhC}) = 29.7$ ,  $J(\text{PC}) = 6.1\text{ Hz}$ , RhCH], 203.91 [s,  $\text{C(O)Me}$ ], 133.20 [s,  $\text{CHC(O)Me}$ ], 26.38 [s,  $\text{C(O)CH}_3$ ], 24.84 (vt,  $N = 21.5\text{ Hz}$ ,  $\text{PCHCH}_3$ ), 19.66 und 19.34 (jeweils s,  $\text{PCHCH}_3$ ). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 36.2 MHz):  $\delta = 43.05$  [d,  $J(\text{RhP}) = 110.2\text{ Hz}$ ].

$\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{ClO}_2\text{Rh}$  (528.9) Ber. C 49.96 H 9.15  
Gef. C 49.61 H 8.95

3. *Reaktion von 3 mit CO:* Eine Lösung von 55 mg (0.10 mmol) **3** in 5 ml Benzol wird in einem Laborautoklaven unter einem CO-Druck von 50 bar 48 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entspannen wird das Solvens i. Vak. entfernt. Man erhält einen hellgelben mikrokristallinen Feststoff, der durch Spektrenvergleich als *trans*-[RhCl(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**)<sup>[4a]</sup> identifiziert wird.

4. *Synthese der Komplexe [RhHCl(CR=CHC(O)Me)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (5–7):* Eine Lösung von 160 mg (0.35 mmol) **1** in 5 ml Toluol wird

mit 35  $\mu$ l (0.35 mmol)  $\text{MeOCH}=\text{CHC(O)Me}$  bzw. 34  $\mu$ l (0.35 mmol)  $\text{MeCH}=\text{CHC(O)Me}$  bzw. 149 mg (1.0 mmol)  $\text{PhCH}=\text{CHC(O)Me}$  versetzt und 2–3 h bei 80°C gerührt. Der nach Abkühlen und Entfernen des Solvens i. Vak. verbleibende ölige Rückstand wird in ca. 5 ml Hexan/Benzol (2:1) gelöst und die Lösung über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Akt.-Stufe V) chromatographiert. Das mit Hexan/Benzol (2:1) erhaltenen Eluat wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der mikrokristalline Feststoff mit Pentan gewaschen; Ausb. 166 mg (85%) 5, 142 mg (75%) 6 und 188 mg (89%) 7.

5: Schmp. 152°C (Zers.). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 558 (7) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ], 523 (8) [ $\text{M}^+ - \text{HCl}$ ], 459 (39) [ $\text{M}^+ - \text{MeOCH}=\text{CHC(O)Me}$ ], 100 (100) [ $\text{MeOCH}=\text{CHC(O)Me}^+$ ]. – IR (KBr):  $\nu(\text{RhH})$  2161,  $\nu(\text{C=O})$  1544  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):  $\delta$  = 5.39 [s,  $\text{CHC(O)Me}$ ], 3.18 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 2.54 (m,  $\text{PCHCH}_3$ ), 2.11 [t,  $J(\text{PH})$  = 1.3 Hz,  $\text{C(O)CH}_3$ ], 1.43 und 1.31 [jeweils dvt,  $N$  = 13.3,  $J(\text{HH})$  = 7.0 Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ], –17.85 [dt,  $J(\text{RhH})$  = 22.2,  $J(\text{PH})$  = 12.2 Hz, RhH]. –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 36.2 MHz):  $\delta$  = 41.29 [d,  $J(\text{RhP})$  = 107.2 Hz; dd im Off-Resonance-Spektrum].

$\text{C}_{23}\text{H}_{50}\text{ClO}_2\text{P}_2\text{Rh}$  (559.0) Ber. C 49.42 H 9.02  
Gef. C 48.87 H 9.01

6: Schmp. 135°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{RhH})$  2139,  $\nu(\text{C=O})$  1569  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 90 MHz):  $\delta$  = 6.31 [s,  $\text{CHC(O)Me}$ ], 2.46 (m,  $\text{PCHCH}_3$ ), 2.38 (s,  $\text{RhCCH}_3$ ), 2.00 [t,  $J(\text{PH})$  = 1.4 Hz,  $\text{C(O)CH}_3$ ], 1.30 und 1.11 [jeweils dvt,  $N$  = 13.4,  $J(\text{HH})$  = 7.1 Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ], –18.64 [dt,  $J(\text{RhH})$  = 23.8,  $J(\text{PH})$  = 13.7 Hz, RhH]. –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 36.2 MHz):  $\delta$  = 37.86 [d,  $J(\text{RhP})$  = 110.2 Hz; dd im Off-Resonance-Spektrum].

$\text{C}_{23}\text{H}_{50}\text{ClO}_2\text{P}_2\text{Rh}$  (543.0) Ber. C 50.88 H 9.28  
Gef. C 51.15 H 9.57

7: Schmp. 109°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{RhH})$  2152,  $\nu(\text{C=O})$  1568  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 90 MHz):  $\delta$  = 7.94 und 7.11 (jeweils m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2.55 (m,  $\text{PCHCH}_3$ ), 2.12 [t,  $J(\text{PH})$  = 1.4 Hz,  $\text{C(O)CH}_3$ ], 1.23 und 1.12 [jeweils dvt,  $N$  = 13.1,  $J(\text{HH})$  = 6.8 Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ], –17.90 [dt,  $J(\text{RhH})$  = 21.5,  $J(\text{PH})$  = 14.9 Hz, RhH]. Signal von  $\text{CHC(O)CH}_3$  verdeckt durch Multipletts der Phenylprotonen. –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 36.2 MHz):  $\delta$  = 34.64 [d,  $J(\text{RhP})$  = 107.2 Hz; dd im Off-Resonance-Spektrum].

$\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{ClO}_2\text{P}_2\text{Rh}$  (605.0) Ber. C 55.59 H 8.66  
Gef. C 55.70 H 8.91

5. *Synthese von trans- $[\text{RhCl}(\text{CH}_2=\text{CHC(O)H})(\text{PiPr}_3)_2]$  (8):* Eine Lösung von 120 mg (0.26 mmol) 1 in 5 ml Benzol wird mit 17  $\mu$ l (0.26 mmol) Acrolein versetzt und 2 min bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für 2 beschrieben. Rote Kristalle; Ausb. 98 mg (74%), Schmp. 73°C (Zers.). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 459 (34) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2=\text{CHC(O)H}$ ], 56 (100) [ $\text{CH}_2=\text{CHC(O)H}^+$ ]. – IR (KBr):  $\nu(\text{C=O})$  1664  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{ClO}_2\text{P}_2\text{Rh}$  (514.9) Ber. C 48.99 H 9.00  
Gef. C 48.65 H 9.45

Bei längerer Reaktionszeit in Benzol (30 min bei 25°C) oder Toluol (7 d bei –30°C) wird aus 1 und Acrolein nicht ein Hydrido(vinyl)-rhodium-Komplex, sondern der Carbonyl-Komplex 4 gebildet; die Identifizierung erfolgt IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch<sup>[4a]</sup>.

6. *Reaktion von 1 mit  $\text{CH}_2=\text{C(Me)C(O)H}$ :* Eine Lösung von 120 mg (0.26 mmol) 1 in 5 ml Benzol wird mit 22  $\mu$ l (0.26 mmol) Methacrolein versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. erhält man einen gelben Feststoff, der laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus einem 1:1-Gemisch von 4 und 9 besteht. Eine Trennung durch Säulenchromatographie ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , neutral, Akt.-Stufe V) oder fraktionierende Kristallisation gelang nicht. Bei 2stdg. Erwärmen einer Benzol-Lösung von 1 und Methacrolein auf 80°C bildet sich ausschließlich 4.

9:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 90 MHz):  $\delta$  = 9.53 (m, RhCH), 8.73 [m,  $\text{C(O)H}$ ], 2.37 (m,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.37 (s, br, =CCH<sub>3</sub>), 1.18 und 1.17 [jeweils dvt,  $N$  = 13.1,  $J(\text{HH})$  = 6.9 Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ], –18.13 [ddt,  $J(\text{RhH})$  = 24.2,  $J(\text{PH})$  = 12.6,  $J(\text{HH})$  = 2.7 Hz, RhH]. –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 36.2 MHz):  $\delta$  = 44.71 [d,  $J(\text{RhP})$  = 108.4 Hz; dd im Off-Resonance-Spektrum].

7. *Synthese von trans- $[\text{RhCl}(\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{PiPr}_3)_2]$  (10):* Eine Lösung von 120 mg (0.26 mmol) 1 in 5 ml Benzol wird mit 23  $\mu$ l (0.26 mmol) Acrylsäure-methylester versetzt und 5 min bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für 2 beschrieben. Rote Kristalle; Ausb. 113 mg (79%), Schmp. 85°C (Zers.). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 459 (11) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$ ], 86 (100) [ $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}^+$ ]. – IR (KBr):  $\nu(\text{C=O})$  1713  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{ClO}_2\text{P}_2\text{Rh}$  (544.9) Ber. C 48.49 H 8.88  
Gef. C 48.06 H 8.88

8. *Synthese von trans- $[\text{RhCl}(\text{E)-CH}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})](\text{PiPr}_3)_2$  (12):* Wie für 10 beschrieben, ausgehend von 120 mg (0.26 mmol) 1 und 37 mg (0.26 mmol) Fumarsäure-dimethylester. Rote Kristalle; Ausb. 118 mg (75%), Schmp. 85°C (Zers.). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 459 (10) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ ], 144 (100) [ $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2^+$ ]. – IR (KBr):  $\nu(\text{C=O})$  1703  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ , 0°C, 90 MHz):  $\delta$  = 4.07 [dt,  $J(\text{RhH})$  = 2.0,  $J(\text{PH})$  = 5.8 Hz, =CH], 3.32 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 2.03 (m,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.32 und 1.27 [jeweils dvt,  $N$  = 13.7,  $J(\text{HH})$  = 7.2 Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ , 36.2 MHz):  $\delta$  = 30.62 [d,  $J(\text{RhP})$  = 111.4 Hz].

$\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{ClO}_4\text{P}_2\text{Rh}$  (603.0) Ber. C 47.81 H 8.36  
Gef. C 47.75 H 8.45

Beim Einleiten von CO in eine Lösung von 60 mg (0.10 mmol) 12 in 0.5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  bildet sich sehr rasch 4 und Fumarsäure-dimethylester; beide Verbindungen werden spektroskopisch charakterisiert.

9. *Synthese von  $[\text{RhCl}((\text{Z})\text{-CH}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})](\text{PiPr}_3)_2$  (14):* Eine Lösung von 200 mg (0.44 mmol) 1 in 5 ml Benzol wird mit 56  $\mu$ l Maleinsäure-dimethylester versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Dabei fällt ein orangeroter Niederschlag aus, der abfiltriert, mehrmals mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 154 mg (80%), Schmp. 132°C (Zers.). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 443 (84) [ $\text{M}^+/2$ ], 299 (100) [ $\text{RhCl}(\text{PiPr}_3)_2^+$ ]. – IR (KBr):  $\nu(\text{C=O})$  1767  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta$  = 3.68 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.12 [dd,  $J(\text{RhH})$  = 0.8,  $J(\text{PH})$  = 1.4 Hz, =CH], 2.11 (m,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.23 [dd,  $J(\text{PH})$  = 14.1,  $J(\text{HH})$  = 7.2 Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 36.2 MHz):  $\delta$  = 73.22 [d,  $J(\text{RhP})$  = 183.1 Hz].

$\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{Rh}_2$  (885.4) Ber. C 40.70 H 6.60  
Gef. C 40.39 H 6.46

Leitet man in eine Lösung von 60 mg (0.07 mmol) 14 in 0.5 ml  $\text{CDCl}_3$  ca. 10 s CO ein, so zeigt ein direkt danach aufgenommenes  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Vorliegen von Maleinsäure-dimethylester an.

10. *Synthese von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}((\text{Z})\text{-CH}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})](\text{PiPr}_3)$  (15):* Eine Suspension von 120 mg (0.14 mmol) 14 in 5 ml Benzol wird mit einem Überschuss (ca. 200 mg)  $\text{LiC}_5\text{H}_5$  versetzt und 3 h bei 45°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird über Filterflocken filtriert, mit wenig Benzol nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. eingengt. Der ölige Rückstand wird in 5 ml Benzol/Hexan (1:2) gelöst und die Lösung über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (basisch, Akt.-Stufe V) chromatographiert. Nach Entfernen des Laufmittels i. Vak. verbleibt ein orangefarbenes Kristallpulver, das mehrmals mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 110 mg (86%), Schmp. 132°C (Zers.). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 472 (4) [ $\text{M}^+$ ], 328 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ ], 312 (1) [ $\text{M}^+ - \text{PiPr}_3$ ]. – IR (KBr):  $\nu(\text{C=O})$  1731  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 90 MHz):  $\delta$  = 5.22 [dd,  $J(\text{RhH})$  = 0.8,  $J(\text{PH})$  = 1.3 Hz,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ], 3.59 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 2.68 [dd,  $J(\text{RhH})$  = 2.0,  $J(\text{PH})$  = 6.0 Hz,

$=\text{CH}]$ , 1.24 [m,  $\text{PCHCH}_3$ ], 0.87 [dd,  $J(\text{PH}) = 12.5$ ,  $J(\text{HH}) = 6.5$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ]. —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50.3 MHz):  $\delta = 175.24$  (s,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 88.91 [dd,  $J(\text{RhC}) = 4.5$ ,  $J(\text{PC}) = 2.4$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ], 50.95 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 37.38 [dd,  $J(\text{RhC}) = 17.6$ ,  $J(\text{PC}) = 4.0$  Hz,  $=\text{CH}]$ , 25.05 [d,  $J(\text{PC}) = 18.5$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ], 19.62 (s,  $\text{PCHCH}_3$ ). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 36.2 MHz):  $\delta = 63.14$  [d,  $J(\text{RhP}) = 181.7$  Hz].

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{P}_2\text{Rh}$  (472.4) Ber. C 50.85 H 7.26  
Gef. C 50.80 H 7.38

11. Reaktion von **14** mit  $\text{PiPr}_3$ : Eine Suspension von 60 mg (0.07 mmol) **14** in 15 ml Benzol wird mit 26  $\mu\text{l}$  (0.14 mmol)  $\text{PiPr}_3$  versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Dabei bildet sich eine rote Lösung. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. verbleibt ein öliger Rückstand, der wie für **2** beschrieben aufgearbeitet und als **12** identifiziert wird; Ausb. 75 mg (90%).

12. Synthese von  $[\text{RhHCl}(\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CHC}(\text{O})\text{OMe})(\text{PiPr}_3)_2]$  (**16**): Eine Lösung von 120 mg (0.20 mmol) **12** in 25 ml Benzol wird 12 h mit einer 450-W-Lampe (Hanovia) bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 5 ml Benzol/Hexan (1:2) gelöst und die Lösung über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Akt.-Stufe V) chromatographiert. Das Eluat wird i. Vak. eingeengt, der farblose kristalline Rückstand mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 96 mg (80%), Schmp. 130°C (Zers.). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 603 (1) [ $\text{M}^+$ ], 567 (4) [ $\text{M}^+ - \text{HCl}$ ], 459 (100) [ $\text{RhCl}(\text{PiPr}_3)_2^+$ ], 144 (36) [ $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{Me})^+$ ]. — IR (KBr):  $\nu(\text{RhH})$  2186,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1704 und 1616  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):  $\delta = 6.64$  [dt,  $J(\text{RhH}) = 2.0$ ,  $J(\text{PH}) = 1.5$  Hz,  $=\text{CH}]$ , 3.54 (s,  $=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ ), 3.32 (s,  $\text{RhCCO}_2\text{CH}_3$ ), 2.79 (m,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.36 und 1.18 [jeweils dvt,  $N = 13.4$ ,  $J(\text{HH}) = 7.0$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ], —20.37 [dt,  $J(\text{RhH}) = 25.3$ ,  $J(\text{PH}) = 13.5$  Hz,  $\text{RhH}$ ]. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 36.2 MHz):  $\delta = 36.82$  [d,  $J(\text{RhP}) = 102.7$  Hz; dd im Off-Resonance-Spektrum].

$\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{ClO}_4\text{P}_2\text{Rh}$  (603.0) Ber. C 47.81 H 8.36  
Gef. C 47.99 H 8.50

13. Synthese von  $[\text{RhHCl}(\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{O})\text{OMe})(\text{PiPr}_3)_2]$  (**17**): Eine Lösung von 120 mg (0.26 mmol) **1** in 5 ml Benzol wird mit 28  $\mu\text{l}$  (0.26 mmol) Methacrylsäure-methylester versetzt und 2 h bei 80°C gerührt. Der nach Abkühlen und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende Rückstand wird in 5 ml Benzol/Hexan (1:2) gelöst und die Lösung aufgearbeitet, wie für **16** beschrieben. Farblose Kristalle, Ausb. 126 mg (86%), Schmp. 132°C (Zers.). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 523 (4) [ $\text{M}^+ - \text{HCl}$ ], 459 (51) [ $\text{RhCl}(\text{PiPr}_3)_2^+$ ], 399 (54) [ $\text{M}^+ - \text{PiPr}_3$ ], 100 (100) [ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{CO}_2\text{Me}^+$ ]. — IR (KBr):  $\nu(\text{RhH})$  2192,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1545  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):  $\delta = 8.83$  (m,  $\text{RhCH}$ ), 3.63 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 2.45 (m,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.80 (br,  $=\text{CCH}_3$ ), 1.29 und 1.18 [jeweils dvt,  $N = 13.2$ ,  $J(\text{HH}) = 7.0$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ], —19.97 [dt,  $J(\text{RhH}) = 27.0$ ,  $J(\text{PH}) = 13.2$  Hz,  $\text{RhH}$ ]. —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50.3 MHz):  $\delta = 194.35$  [dt,  $J(\text{RhC}) = 30.0$ ,  $J(\text{PC}) = 10.3$  Hz,  $\text{RhC}$ ], 175.81 (s,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 126.08 (s,  $=\text{C}(\text{Me})\text{CO}_2\text{Me}$ ), 52.44 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 24.84 (vt,  $N = 22.0$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 19.67 und 19.44 [jeweils s,  $\text{PCHCH}_3$ ], 18.67 (s,  $=\text{CCH}_3$ ). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 36.2 MHz):  $\delta = 42.40$  [d,  $J(\text{RhP}) = 110.2$  Hz; dd im Off-Resonance-Spektrum].

$\text{C}_{23}\text{H}_{50}\text{ClO}_4\text{P}_2\text{Rh}$  (559.0) Ber. C 49.42 H 9.02  
Gef. C 49.50 H 9.00

14. Synthese von *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$  (**18**): Eine Lösung von 147 mg (0.32 mmol) **1** in 5 ml Benzol wird mit 41  $\mu\text{l}$  (0.32 mmol) Acrylsäureamid versetzt und 25 min im Ultraschallbad bestrahlt. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert, mehrmals mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 106 mg (90%), Schmp. 129°C (Zers.). — IR (KBr):  $\nu(\text{NH})$  3395 und 3307,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1660  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$  (739.4) Ber. C 38.99 H 7.09 N 3.79  
Gef. C 39.54 H 7.58 N 3.53

15. Synthese von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}/\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2/\text{PiPr}_3$  (**19**): Eine Suspension von 106 mg (0.16 mmol) **18** in 5 ml Benzol wird mit einem Überschuss (ca. 250 mg)  $\text{LiC}_5\text{H}_5$  versetzt und 3 h bei 45°C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **15** beschrieben. Man erhält ein ockerfarbenes Kristallpulver; Ausb. 86 mg (75%), Schmp. 137°C (Zers.). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 400 (5) [ $\text{M}^+$ ], 328 (53) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2$ ], 71 (100) [ $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2^+$ ]. — IR (KBr):  $\nu(\text{NH})$  3317 und 3264,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1663  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 90 MHz):  $\delta = 5.07$  [dd,  $J(\text{RhH}) = 0.8$ ,  $J(\text{PH}) = 1.3$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ], 3.41, 2.32 und 1.55 [jeweils m, je 1H von  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ], 1.26 (m,  $\text{PCHCH}_3$ ), 0.87 [dd,  $J(\text{PH}) = 12.4$ ,  $J(\text{HH}) = 6.5$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ], Signal(e) von  $\text{NH}_2$ -Protonen nicht genau lokalisierbar. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 36.2 MHz):  $\delta = 67.11$  [d,  $J(\text{RhP}) = 193.5$  Hz].

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{NOPR}_3$  (400.3) Ber. C 51.00 H 7.81 N 3.50  
Gef. C 50.95 H 7.85 N 3.52

16. Synthese von  $[\text{RhHCl}(\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2)/\text{PiPr}_3]$  (**20**): Eine Suspension von 106 mg (0.16 mmol) **18** in 5 ml Benzol wird unter Rühren mit 60  $\mu\text{l}$  (0.32 mmol)  $\text{PiPr}_3$  versetzt und 3 h im Ultraschallbad bestrahlt. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Hexan gewaschen und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan (1:5) umkristallisiert wird; Ausb. 135 mg (89%), Schmp. 165°C (Zers.). — IR (KBr):  $\nu(\text{NH})$  3315 und 3180,  $\nu(\text{RhH})$  2151,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1567  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 90 MHz):  $\delta = 8.89$  [ddt,  $J(\text{RhH}) = 2.6$ ,  $J(\text{PH}) = 2.1$ ,  $J(\text{HH}) = 7.8$  Hz,  $\text{RhCH}$ ], 6.67 und 5.60 [jeweils br, je 1H von  $\text{NH}_2$ ], 5.95 [ddt,  $J(\text{RhH}) = 1.3$ ,  $J(\text{PH}) = 0.8$ ,  $J(\text{HH}) = 7.8$  Hz,  $\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2$ ], 2.43 (m,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.31 und 1.20 [jeweils dvt,  $N = 13.1$ ,  $J(\text{HH}) = 7.3$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ], —19.62 [dt,  $J(\text{RhH}) = 24.7$ ,  $J(\text{PH}) = 13.1$  Hz,  $\text{RhH}$ ]. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 36.2 MHz):  $\delta = 41.58$  [d,  $J(\text{RhP}) = 110.2$  Hz; dd im Off-Resonance-Spektrum].

$\text{C}_{21}\text{H}_{47}\text{ClNOP}_2\text{Rh}$  (529.9) Ber. C 47.60 H 8.94 N 2.64  
Gef. C 47.21 H 9.10 N 2.81

17. Synthese von  $[\text{RhHCl}(\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)/\text{PiPr}_3]$  (**21**): Eine Lösung von 101 mg (0.22 mmol) **1** in 5 ml Benzol wird mit 19 mg (0.22 mmol) Methacrylsäureamid versetzt und 1 h im Ultraschallbad bestrahlt. Der gebildete farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan (1:5) umkristallisiert; Ausb. 123 mg (87%), Schmp. 227°C (Zers.). — IR (KBr):  $\nu(\text{NH})$  3285 und 3160,  $\nu(\text{RhH})$  2123,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1567  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 90 MHz):  $\delta = 8.29$  [br,  $\text{RhCH}$ ], 7.50 und 5.72 [jeweils br, je 1H von  $\text{NH}_2$ ], 2.40 (m,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.76 (br,  $=\text{CCH}_3$ ), 1.31 und 1.20 [jeweils dvt,  $N = 13.1$ ,  $J(\text{HH}) = 7.3$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ], —19.54 [dt,  $J(\text{RhH}) = 23.1$ ,  $J(\text{PH}) = 13.4$  Hz,  $\text{RhH}$ ]. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 36.2 MHz):  $\delta = 41.70$  [d,  $J(\text{RhP}) = 110.2$  Hz; dd im Off-Resonance-Spektrum].

$\text{C}_{22}\text{H}_{49}\text{ClNOP}_2\text{Rh}$  (543.9) Ber. C 48.58 H 9.08 N 2.58  
Gef. C 49.03 H 9.54 N 2.59

[<sup>11</sup>] VII. Mitteilung: M. Schulz, H. Werner, *Organometallics* **1992**, *11*, im Druck. — Die hier vorgelegten Ergebnisse sind Teil der Dissertation von T. Dirnberger, Universität Würzburg, **1990**.

[<sup>12</sup>] [<sup>2a</sup>] P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4581–4582; **1988**, *110*, 5732–5744. — [<sup>2b</sup>] D. M. Haddleton, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1734–1736. — [<sup>2c</sup>] T. T. Wenzel, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4856–4867. — [<sup>2d</sup>] M. V. Baker, L. D. Field, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7433–7435; 7436–7438. — [<sup>2e</sup>] S. T. Belt, S. B. Duckett, D. M. Haddleton, R. N. Perutz, *Organometallics* **1989**, *8*, 748–759. — [<sup>2f</sup>] A. McCamley, R. N. Perutz, S. Stahl, H. Werner, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1721–1723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1690–1692. — [<sup>2g</sup>] C. K. Ghosh, J. K. Hoyano, R. Krentz, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5480–5481. — [<sup>2h</sup>] T. W. Bell, D. M. Haddleton, A. McCamley, M. G. Partridge, R. N. Perutz, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9212–9226.

- [<sup>3</sup>] H. Werner, T. Dirnberger, M. Schulz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 993–994; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 948–950.
- [<sup>4</sup>] Herstellung in situ: [<sup>[4a]</sup>] C. Busetto, A. D’Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazetta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1828–1834. — [<sup>[4b]</sup>] Isolierung: H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 395–407.
- [<sup>5</sup>] J. Haas, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1990**.
- [<sup>6</sup>] D. Schneider, H. Werner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 710–712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 700–702.
- [<sup>7</sup>] H. G. Alt, G. S. Herrmann, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *327*, 237–246.
- [<sup>8</sup>] W. Kaschube, K. L. Pörschke, K. Seevogel, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *367*, 233–242.
- [<sup>9a</sup>] R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 217–222. — [<sup>[9b]</sup>] T. Kaneshima, Y. Yumoto, K. Kawakami, T. Tanaka, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *18*, 29–34. — [<sup>[9c]</sup>] M. Herberhold, C. G. Kreiter, G. O. Wiedersatz, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 103–130.
- [<sup>[10]</sup>] G. Jia, D. W. Meek, J. C. Galluci, *Organometallics* **1990**, *9*, 2549–2555.
- [<sup>[11]</sup>] I. P. Kovalev, Yu. N. Kolmogorov, Yu. A. Strelenko, A. V. Ignatenko, M. V. Vinogradov, G. I. Nikishin, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *385*, 173–184.
- [<sup>[12]</sup>] B. E. Mann, B. E. Taylor, *<sup>13</sup>C-NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [<sup>[13]</sup>] [<sup>[13a]</sup>] C. G. Kreiter, V. Formacek, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 155–156; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 141–142. — [<sup>[13b]</sup>] G. M. Bodner, S. B. Kahl, K. Bork, B. N. Storhoff, J. E. Wuller, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1071–1074.
- [<sup>[14]</sup>] M. S. Fraser, W. H. Baddley, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *36*, 377–387.
- [<sup>[15]</sup>] C. Bianchini, F. Laschi, A. Meli, M. Peruzzini, P. Zanello, P. Frediani, *Organometallics* **1988**, *7*, 2575–2577.
- [<sup>[16]</sup>] H. Werner, R. Feser, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 351–370.

[85/92]