

# Synthese und Reaktivität von Vinyliden-Rhodiumkomplexen mit C=CH*t*Bu und C=CHCO<sub>2</sub>Me als Liganden [1]

Synthesis and Reactivity of Vinylidene Rhodium Complexes Containing C=CH*t*Bu and C=CHCO<sub>2</sub>Me as Ligands [1]

Helmut Werner\* und Uwe Brekau

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

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Gerhard Fritz zum 70. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **44b**, 1438–1446 (1989); eingegangen am 3. Juli 1989

Alkynyl(hydrido) and Vinylidene Complexes, Stepwise Rearrangement, Cyclopentadienyl Derivatives, Thioketene Rhodium Complexes, Methylation Reaction

Square-planar alkyne rhodium complexes *trans*-[RhCl(RC≡CCO<sub>2</sub>Me)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4–6**) bearing at least one electron withdrawing substituent at the C≡C triple bond are prepared from [RhCl(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**3**) and RC≡CCO<sub>2</sub>Me. Reaction of **3** with *t*BuC≡CH gives the isomeric alkyne (**7**) and alkynyl hydrido (**8**) rhodium complexes in a stepwise fashion. **8** can be trapped with pyridine to produce [RhH(C<sub>2</sub>*t*Bu)Cl(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] (**10**). Thermal rearrangement of **6** (R = H) and **8** leads to the formation of the vinylidene complexes *trans*-[RhCl(=C=CHR)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**9, 12**) which react with NaC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> in THF to give the cyclopentadienyl derivatives C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(=C=CHR)(PiPr<sub>3</sub>) (**13, 14**). Reactions of **13** and **14** with sulfur afford the thioketene rhodium compounds C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(η<sup>2</sup>-S=C=CHR)(PiPr<sub>3</sub>) which on methylation with CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> in the presence of NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> give the ionic complexes [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(η<sup>2</sup>-SCH<sub>3</sub>=C=CHR)(PiPr<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> (**18, 19**).

## Einführung

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Stabilisierung koordinativ ungesättigter Metallverbindungen mit Triisopropylphosphan als Liganden haben wir kürzlich über die Herstellung und die Reaktivität von Vinylidenrhodium-Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung *trans*-[RhCl(=C=CHR)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(=C=CHR)(PiPr<sub>3</sub>) (**2**) mit R = H, CH<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> berichtet [2, 3]. Während die quadratisch-planaren Vertreter **1** erstaunlich inert sind, reagieren die Halbsandwich-Verbindungen **2** bereitwillig mit Elektrophilen, was sowohl die Synthese von Vinyl-, Allen- und Chalcogenoketen- [4, 5], als auch von Vinyliden-verbrückten Heterometall-Zweikernkomplexen ermöglicht [6, 7].

Bei diesen Reaktivitätsstudien hatte es sich gezeigt, daß der Reaktionsverlauf und die Reaktionsgeschwindigkeit nur unwesentlich von dem Rest R (H, CH<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) am β-C-Atom des Vinyliden-Liganden abhängen. Um den Einfluß sterischer und elektronischer Faktoren auf die kinetische Stabilität auch ähnlich gebauter Vinyliden-Komplexe, wie

z. B. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Os(=C=CHR)(PiPr<sub>3</sub>) [8], besser abschätzen zu können, haben wir jetzt Verbindungen des Typs **1** und **2** mit R = *t*Bu und CO<sub>2</sub>Me hergestellt und ihre Reaktionen mit Elektrophilen untersucht.

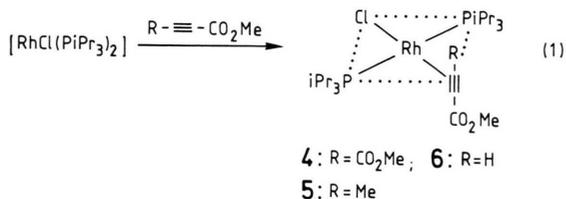
## Umsetzungen von [RhCl(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit RC≡CCO<sub>2</sub>Me und HC≡C*t*Bu

Die Synthese der von uns schon beschriebenen Verbindungen *trans*-[RhCl(=C=CHR)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) geht von den isomeren Alkin-Komplexen *trans*-[RhCl(RC<sub>2</sub>H)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] aus, die in einer Eintopfreaktion aus [RhCl(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub>], PiPr<sub>3</sub> und RC≡CH erhalten werden [3, 9]. Für Alkine mit CO<sub>2</sub>Me als Substituenten ist diese Darstellungsmethode nicht anwendbar, da das stets (in kleinerer oder größerer Menge) in der Reaktionslösung von [RhCl(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub>] und PiPr<sub>3</sub> vorhandene freie Triisopropylphosphan mit C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>, HC<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me *etc.* reagiert und das gebildete Addukt aus PiPr<sub>3</sub> und RC<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me nur sehr schlecht von dem entsprechenden Alkin-Komplex abzutrennen ist.

Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, wenn reines, phosphanfreies [RhCl(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**3**) [10] als Ausgangsverbindung verwendet wird. Nach Zugabe einer äquimolaren Menge von RC<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me (R = CO<sub>2</sub>Me, Me, H) zu einer auf 0 °C gekühlten Ether-Lösung von **3** und Erwärmen auf Raumtemperatur bilden

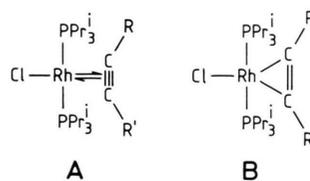
\* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. H. Werner.

sich die Komplexe **4–6** (siehe Gl. (1)) in guter bis sehr guter Ausbeute. Es sind im Unterschied zu **3** (violett) gelbe, kurzzeitig luftstabile Feststoffe, die in organischen Solvenzien, selbst in Pentan oder Hexan, gut löslich sind. Aufgrund des Diamagnetismus (NMR) und des in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren auftretenden einen Signals (Dublett durch RhP-Kopplung) besteht an der quadratisch-planaren Konfiguration und an der *trans*-Stellung der Phosphan-Liganden kein Zweifel.



In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **4–6** (Tab. I) findet man erwartungsgemäß für die Methylprotonen der P-gebundenen Isopropylreste Dubletts von virtuellen Triplets. Im Fall von **4** tritt nur ein Signal, im Fall von **5** und **6** treten zwei Signale auf. Die Ungleichheit der Substituenten an der C≡C-Dreifachbindung des Alkins in **5** und **6** verursacht offensichtlich eine paarweise Inäquivalenz der CH<sub>3</sub>-Gruppen, die nicht von einer Chiralität des Moleküls herrührt.

Die IR-Spektren von **4–6** zeigen jeweils eine Bande für die C≡C-Valenzschwingung bei 1800–1870 cm<sup>-1</sup>. Aufgrund der durch die Koordination hervorgerufenen Frequenzerniedrigung von 350–400 cm<sup>-1</sup> gegenüber dem freien Alkin nehmen wir an, daß die Bindungsverhältnisse in **4–6** besser durch die Grenzformel **B** als durch die Grenzformel **A** zu beschreiben sind. Der bzw. die CO<sub>2</sub>Me-Substituenten, die die π-Akzeptor-Eigenschaften der verwendeten Alkine erhöhen, spielen dabei sicher eine wichtige Rolle.



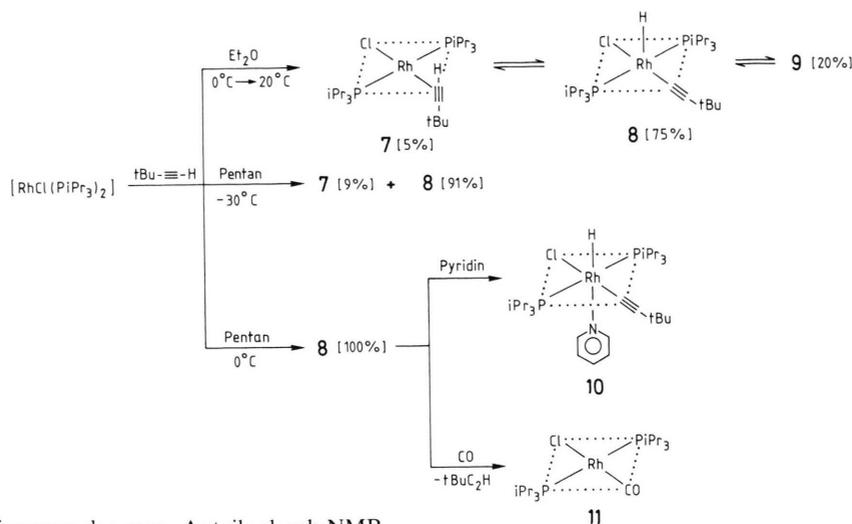
Der Verlauf der Reaktion von **3** mit *tert*-Butylacetylen ist Solvens- und Temperatur-abhängig. Arbeitet man unter den gleichen Bedingungen (0 °C, Ether), wie sie für die Darstellung von **4–6** gewählt wurden, so entsteht ein Gemisch der drei isomeren Verbindungen **7**, **8** und **9** (siehe Schema 1). Der Alkin-Komplex **7**, der nur in geringer Menge vorliegt, kann nicht isoliert und demzufolge auch nur unzureichend charakterisiert werden. Typisch ist im IR-Spektrum eine Bande bei 1941 cm<sup>-1</sup>, die der C≡C-Valenzschwingung des koordinierten Alkins zuzuordnen ist. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (in CDCl<sub>3</sub>) beobachtet man ein Dublett [ $\delta$  33,24;  $J(\text{RhP})$  106,0 Hz] in dem Bereich, in dem auch das entsprechende Signal der Verbindungen **4–6** auftritt.

Bei tieferer Temperatur (–25 bis –30 °C) und in Pentan als Lösungsmittel bildet sich aus **3** und *t*BuC<sub>2</sub>H der Alkin-Komplex **7** und im Gleichgewicht damit die Alkynyl(hydrido)-Verbindung **8**. Die Isomerisierung von **8** zu **9** erfolgt unterhalb 0 °C in Pentan sehr langsam, so daß die vermutlich durch intramolekulare oxidative Addition entstehende Zwischenstufe isoliert werden kann. **8** ist ein gelber, außerordentlich luftempfindlicher Feststoff, dessen spektroskopische Daten eine Reihe von Ähnlichkeiten mit denen der schon früher beschriebenen Verbindung [RhH(C<sub>2</sub>Ph)Cl(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [3] aufweisen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheint das Hydridsignal bei vergleichsweise hohem Feld ( $\delta$  –28,50 ppm, in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), was bei fünffach koordinierten Komplexen

Tab. I.  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Komplexe **4–6**, in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (90 MHz;  $\delta$  in ppm;  $J$  und  $N$  in Hz).

Komplex	$\delta(\text{PCH})$	$\delta(\text{PCHCH}_3)$	$N$	$J(\text{HH})$	$\delta(\text{CO}_2\text{Me})$	$\delta(\text{R})^a$	$\delta(\underline{\text{P}})$	$J(\text{RhP})$
<b>4</b>	2,43 (m)	1,27 (dvt)	13,4	6,8	3,43 (s)		34,70 (d)	111,0
<b>5</b>	2,40 (m)	1,27 (dvt)	13,2	7,1	3,54 (s)	2,15 (m) <sup>b</sup>	34,25 (d)	114,3
<b>6</b>	2,31 (m)	1,23 (dvt)	13,2	7,1				
		1,20 (dvt)	13,2	6,8	3,50 (s)	4,94 (d) <sup>c</sup>	34,21 (d)	111,0

<sup>a</sup> **4**: R = CO<sub>2</sub>Me; **5**: R = CH<sub>3</sub>; **6**: R = H; <sup>b</sup>  $J(\text{RhH}) = 1,2$  Hz; wegen unzureichender Auflösung des Aufspaltungsmusters Bestimmung weiterer Kopplungskonstanten nicht möglich; <sup>c</sup>  $J(\text{RhH}) = 2,2$  Hz.



Schema 1. Bestimmung der proz. Anteile durch NMR.

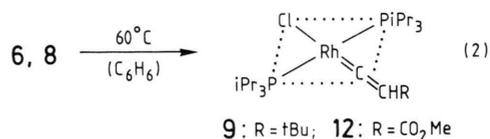
dieses Typs mit der in Schema 1 gezeigten Konfiguration jedoch nicht ungewöhnlich ist [1].

Überraschenderweise findet man im IR-Spektrum von **8** im Bereich der  $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ - und  $\tilde{\nu}(\text{RhH})$ -Schwingungen nur *eine* ziemlich scharfe Bande bei  $2100\text{ cm}^{-1}$ . Die beiden Valenzschwingungen fallen hier wahrscheinlich zufällig zusammen, wie es das Auftreten einer Absorption für  $\tilde{\nu}(\text{RhD})$  bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum des aus **3** und  $t\text{BuC}_2\text{D}$  synthetisierten Komplexes  $[\text{RhD}(\text{C}_2t\text{Bu})\text{Cl}(\text{PiPr}_3)_2]$  bestätigt.

Das in Schema 1 angegebene Gleichgewicht zwischen **7** und **8** wird durch Zugabe von Pyridin vollständig auf die Seite der Alkynyl(hydrido)-Verbindung verschoben. Sowohl mit einer äquimolaren Menge als auch mit einem Überschuß an Pyridin reagiert **8** spontan zu dem oktaedrischen Komplex **10**, der in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle isoliert wird. Seine Zusammensetzung ist elementaranalytisch gesichert. Im Unterschied zu **8** sind im IR-Spektrum von **10** die  $\text{C}\equiv\text{C}$ - und  $\text{RhH}$ -Valenzschwingungen um  $ca. 80\text{ cm}^{-1}$  getrennt, so daß ihre Zuordnung keine Schwierigkeiten bereitet.

Ein mit **10** vergleichbares CO-Addukt von **8** ließ sich nicht erhalten. Beim Einleiten von CO in eine auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlte Pentan-Lösung des Alkynyl(hydrido)-Komplexes bildet sich sehr rasch ein hellgelber Niederschlag, der durch Spektrenvergleich als  $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$  (**11**) identifiziert wird [11]. Versuche, an diese Verbindung 1-Alkine oxidativ zu addieren, blieben erfolglos.

Die Umlagerung zu einem quadratisch-planaren Vinyliden-Komplex ist nicht nur ausgehend von **8** sondern auch von **6** möglich (siehe Gl. (2)). Beim Erwärmen von Benzol-Lösungen der Ausgangssubstanzen auf  $60^\circ\text{C}$  tritt sehr rasch eine Dunkelfärbung ein, die von den Isomerisierungsprodukten herrührt. **9** und **12** kristallisieren aus Hexan in Form schwarzer glänzender Nadeln, die luftstabil und in den meisten organischen Solvenzien (Ausnahme Pentan oder Hexan) gut löslich sind. Typisch an den spektroskopischen Daten ist die Lage des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals des  $\text{C}_\alpha$ -Kohlenstoffatoms des Vinyliden-Liganden bei  $\delta ca. 290\text{ ppm}$ , die mit derjenigen eines metallgebundenen Carben-C-Atoms vergleichbar ist [12]. Auffallend ist weiterhin der Wert der chemischen Verschiebung für das Vinyliden-CHR-Proton im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **9** ( $\delta -0,26$ ), der sich deutlich von demjenigen von **12** ( $\delta +1,40$ ) unterscheidet, aber ähnlich dem Wert von  $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$  ( $\delta -0,05$ ) ist [2].



Zum Mechanismus der Umlagerung von **6** in **12** können wir keine genauen Aussagen machen. Silvestre und Hoffmann nehmen aufgrund von MO-Rech-

nungen an [13], daß die Umwandlung eines Metallgebundenen 1-Alkins in das isomere Vinyliden wegen der berechneten hohen Aktivierungsenergie nicht über eine Alkynyl(hydrido)-metall-Zwischenstufe verlaufen soll, sondern daß eine direkte 1,2-H-Verschiebung entlang des Alkin-Liganden bevorzugt ist. Wir können einen solchen Weg nicht ausschließen, halten jedoch wegen der bereitwillig erfolgenden Isomerisierung von **8** in **9** eine stufenweise Umlagerung gemäß  $[\text{Rh}](\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CR}) \rightarrow [\text{Rh}]\text{H}(\text{C}\equiv\text{CR}) \rightarrow [\text{Rh}](=\text{C}=\text{CHR})$  für wahrscheinlicher ( $[\text{Rh}] = \text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$ ). Im Fall der Reaktion von  $[\text{IrH}(\text{C}_2\text{R})\text{Cl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  zu *trans*- $[\text{IrCl}(\text{C}=\text{CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  gibt es Hinweise dafür, daß die H-Verschiebung nicht *intra*- sondern *inter*-molekular verläuft [1], was den vermeintlichen Widerspruch zu den Ergebnissen der oben erwähnten theoretischen Studie erklären könnte.

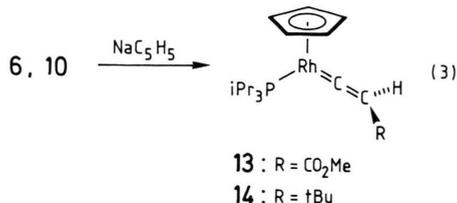
#### Darstellung und Reaktionen der Halbsandwich-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)$

Im Gegensatz zu *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{Me}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  [14] und *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  [9] reagieren die strukturanalogen Verbindungen **4** und **5** mit  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  nicht zu einem entsprechenden Halbsandwich-Komplex. Es findet zwar eine Reaktion statt, doch kann in dem Produktgemisch keine Verbindung der erwarteten Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})(\text{P}i\text{Pr}_3)$  nachgewiesen werden.

Aus **6** und  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  entsteht dagegen glatt ein Cyclopentadienyl-Komplex. Dabei handelt es sich allerdings nicht um  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})(\text{P}i\text{Pr}_3)$ , sondern um die isomere Vinylidenrhodium-Verbindung **13** (siehe Gl. (3)). **13** ist unter Normalbedingungen ein gelbes, sehr luftempfindliches Öl, das bisher allen Kristallisationsversuchen widerstand und elementaranalytisch noch nicht charakterisiert werden konnte. Aufgrund der spektroskopischen Daten und der Folgereaktion mit Schwefel (s. u.) besteht jedoch kein Zweifel, daß der in Gl. (3) angegebene Strukturvorschlag zutrifft.

Der zu **13** analoge Halbsandwich-Komplex **14** ist in guter Ausbeute aus **10** und  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  erhältlich. In bezug auf die früher beschriebene Reaktion von  $[\text{RhH}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Cl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)]$  und  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  [3] nehmen wir an, daß bei Einwirkung des Nucleophils zunächst HCl eliminiert und eine Zwischenstufe des Typs *trans*- $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{tBu})(\text{NC}_5\text{H}_5)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  gebildet

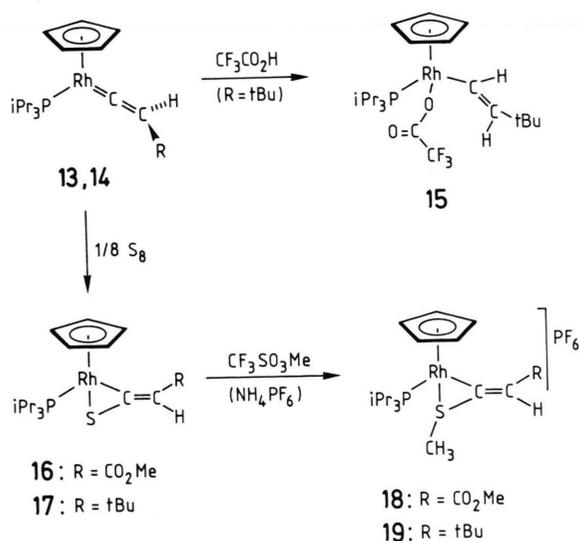
wird. Diese sollte mit  $\text{C}_5\text{H}_6$  stufenweise unter Abspaltung von Pyridin und Triisopropylphosphan zu **14** reagieren. Auch **14** ist ein (hellrotes) Öl, das weniger oxidationsempfindlich als **13** ist und von dem eine korrekte Elementaranalyse vorliegt.



Obwohl die Verbindungen **13** und **14** chiral sind, wird in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren für die Methylprotonen und die Methyl-C-Atome des koordinierten Triisopropylphosphans jeweils nur ein Signal beobachtet. Dies deutet im Einklang mit früheren Untersuchungen [3] auf eine rasche Rotation des Vinyliden-Liganden um die Rh–C-Bindung hin, wie es auch aufgrund theoretischer Berechnungen für Komplexe des Typs  $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(=\text{C}=\text{CH}_2)\text{L}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}^+$ ) vorhergesagt wird [15]. Die UV-Spektren von **13** und **14** zeigen (in Hexan) neben einer sehr breiten und intensiven Bande mit Zentrum bei ca. 250 nm eine weitere Bande bei 398 (**13**) bzw. 380 nm (**14**), die wahrscheinlich einem Metall-zu-Ligand-Charge-Transfer (MLCT) zuzuordnen ist. Für Carben-Metallkomplexe des Fischer-Typs werden MLCT-Übergänge in einem sehr ähnlichen Bereich beobachtet [16].

Reaktionen der Vinyliden-Halbsandwichverbindungen wurden mit Trifluoressigsäure und Schwefel durchgeführt. **14** reagiert mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  im Molverhältnis 1:1 zu dem Trifluoracetato(vinyl)-Komplex **15** (siehe Schema 2), der in Form eines orangefarbenen mikrokristallinen Feststoffs isoliert wird. Bemerkenswert ist, daß ausschließlich das E-Isomere entsteht. Bei der elektrophilen Addition von HX ( $\text{X} = \text{I}, \text{CF}_3\text{CO}_2$ ) an  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(=\text{C}=\text{CHPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)$  erfolgt der Angriff des Protons auf die Rh=C-Bindung selektiv von der Seite her, die der Phenylgruppe gegenüber liegt, so daß sich kinetisch kontrolliert zunächst die Z-konfigurierten Alkenyl-Verbindungen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}=\text{CHPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)\text{X}$  bilden. Während der Komplex mit  $\text{X} = \text{I}$  in polaren Lösungsmitteln wie z. B. Aceton, Nitromethan oder Methanol bei Raumtemperatur stabil ist, lagert sich die Verbindung mit  $\text{X} = \text{CF}_3\text{CO}_2$  langsam in das thermodyna-

misch stabilere **E**-Isomere um [4]. Die Umsetzungen von  $C_5H_5Rh(=C=CHMe)(PiPr_3)$  mit  $CF_3CO_2H$ ,  $HCl$  und  $HI$  führen vermutlich aufgrund des geringeren Raumbedarfs der Methyl- im Vergleich zur Phenylgruppe zu einem **E/Z**-Isomerengemisch, dessen Zusammensetzung sich auch nach längerem Stehen in Lösung nicht ändert [4]. In bezug auf diese Ergebnisse nehmen wir an, daß auch **14** mit  $CF_3CO_2H$  zunächst zu einem **Z**-konfigurierten Alkenyl-Komplex reagiert, dieser sich aber – möglicherweise schon auf der Stufe der primär entstehenden kationischen Vinyl-Verbindung  $[C_5H_5Rh(Z-CH=CHtBu)(PiPr_3)]CF_3CO_2$  – sehr rasch in das thermodynamisch stabilere **E**-Isomere **15** umlagert. Hinweise dafür, daß solche Isomerisierungen auch in unpolaren Solvenzien bei milden Bedingungen sehr schnell ablaufen können, hatten wir bereits bei den zu den Alkenyl-Komplexen  $C_5H_5Rh(E/Z-CPh=CHD)(PiPr_3)X$  führenden Reaktionen von  $C_5H_5Rh(HC\equiv CPh)(PiPr_3)$  mit  $DX$  ( $X = CF_3CO_2, I$ ) erhalten [9]. Die spektroskopischen Daten von **15** sind im Experimententeil angegeben; sie bedürfen keiner näheren Interpretation.



Schema 2.

Die Reaktivität von **13** und **14** gegenüber Schwefel entspricht derjenigen der analogen Verbindungen  $C_5H_5Rh(=C=CHR)(PiPr_3)$  mit  $R = H, CH_3$  und  $C_6H_5$  [5]. Die Thioketen-Komplexe **16** und **17** entstehen in fast quantitativer Ausbeute und sind im Gegensatz zu den freien Molekülen  $S=C=CHR$  sehr

stabil. Wie die  $^1H$ -NMR-Spektren (für Einzelheiten siehe Experimententeil) beweisen, verläuft die Addition des Schwefels an die  $Rh=C$ -Bindung streng stereoselektiv, da von den denkbaren zwei Isomeren nur eines beobachtet wird. Wir nehmen an, daß der Angriff des Elektrophils von der sterisch weniger gehinderten Seite erfolgt, was zur Bildung des in Schema 2 gezeigten **Z**-Isomeren führt. An der Chiralität der Komplexe **16** und **17** besteht aufgrund der NMR-Daten kein Zweifel.

Eine Methylierung des zweibindigen Schwefelatoms in **16** und **17** ist mit  $CF_3SO_3CH_3$  möglich. Man erhält nach Umfällen mit  $NH_4PF_6$  rotbraune bzw. orangefarbene, nur wenig luftempfindliche Feststoffe, die sich in polaren Solvenzien wie Nitromethan oder Aceton gut lösen und deren Leitfähigkeitswerte den salzartigen Aufbau bestätigen. Die Zusammensetzung von **18** und **19** (siehe Schema 2) ist durch Elementaranalysen gesichert.

### Fazit

Die vorliegende Studie hat gezeigt, daß auch mit sehr sperrigen (*tert*-Butyl) und elektronenziehenden Substituenten ( $CO_2Me$ ) am  $\beta$ -Kohlenstoffatom quadratisch-planare und Halbsandwich-artig gebaute Vinyliden-Rhodiumkomplexe zugänglich sind. Zumindest für die Verbindungen  $C_5H_5Rh(=C=CHR)(PiPr_3)$  scheint die Art des Restes  $R$  nur wenig Einfluß auf die Reaktivität auszuüben.

Größere Unterschiede existieren für die zu *trans*- $[RhCl(=C=CHR)(PiPr_3)_2]$  isomeren Alkinrhodium(I)-Komplexe *trans*- $[RhCl(RC\equiv CH)(PiPr_3)_2]$ . Ihre Labilität nimmt mit steigender Größe von  $R$  zu. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich eine sterische Behinderung zwischen den Methylgruppen der  $PiPr_3$ -Liganden und dem Rest  $R$ , wie es auch anhand von Molekülmodellen gezeigt werden kann. Dadurch wird verständlich, daß für  $R = tBu$  die Alkinyl(hydrido)-Verbindung  $[RhH(C\equiv CR)Cl(PiPr_3)_2]$  in wesentlich höherer Konzentration im Gleichgewicht mit *trans*- $[RhCl(RC\equiv CH)(PiPr_3)_2]$  als für  $R = Ph$  vorliegt. Im Fall des Iridiums kann das Gleichgewicht zwischen *trans*- $[IrCl(RC\equiv CH)(PiPr_3)_2]$  und  $[IrH(C\equiv CR)Cl(PiPr_3)_2]$  durch Temperaturerhöhung vollständig auf die Seite des Alkinyl(hydrido)-Komplexes verschoben werden [1], was vermutlich mit den gegenüber  $Rh-H$  und  $Rh-C$  größeren Bindungsenergien  $Ir-H$  und  $Ir-C$  zusammenhängt.

**Experimentalteil**

Alle Versuche wurden in Schlenkrohr-Arbeits-technik unter Argon durchgeführt. Die Darstellung von **3** erfolgte nach Literaturangabe [10]. NMR: JEOL FX 90Q ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ ), Bruker FT WH 90 ( $^{31}\text{P}$ ), Bruker AC 200 ( $^{13}\text{C}$ ). IR: Perkin Elmer 457. MS: Varian MAT CH7 (70 eV). Schmelzpunkte durch DTA.

*Darstellung der Komplexe**trans-[RhCl(RC≡CCO<sub>2</sub>Me)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4–6)*

Eine Lösung von 150 mg (0,37 mmol) **3** in 20 ml Ether wird auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 0,40 mmol RC<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me in 2 ml Ether versetzt. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur tritt eine Farbänderung von Violett nach Gelb ein. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert und der Extrakt bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt. Nach Abkühlen auf –78 °C erhält man gelbe Kristalle, die abfiltriert, dreimal mit je 2 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. [Anmerkung: Falls **5** und **6** beim Einengen des Pentanextrakts nicht kristallin anfallen, sollte das Konzentrat zunächst an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Aktiv.-Stufe V, Säulenhöhe ca. 5 cm) mit Ether/Hexan (1:10) für **5** bzw. mit Hexan für **6** chromatographiert werden].

**4**: Ausbeute 158 mg (71%). Schmp. 107 °C. IR (KBr):  $\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$  1849 cm<sup>-1</sup> [vgl.  $\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$  von C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>: 2256 cm<sup>-1</sup>],  $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$  1694 cm<sup>-1</sup>.  $^{13}\text{C}$ -NMR (90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta(\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me})$  156,60 (s);  $\delta(\underline{\text{C}}\text{C}\text{O}_2\text{Me})$  86,61 (dt),  $J(\text{RhC})$  18,1,  $J(\text{PC})$  3,5 Hz;  $\delta(\text{CO}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3)$  51,70 (s);  $\delta(\text{P}\underline{\text{C}}\text{H})$  23,31 (vt), N 18,4 Hz;  $\delta(\text{PCH}\underline{\text{C}}\text{H}_3)$  19,84 (s).



Ber. C 47,97 H 8,05 Rh 17,12 Mol.-Gew. 600,95,

Gef. C 48,18 H 8,11 Rh 16,98 Mol.-Gew. 600 (MS).

**5**: Ausbeute 105 mg (51%). Schmp. 92 °C. IR (KBr):  $\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$  1872 cm<sup>-1</sup> [vgl.  $\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$  von MeC<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me: 2242 cm<sup>-1</sup>],  $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$  1675 cm<sup>-1</sup>.  $^{13}\text{C}$ -NMR (90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta(\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me})$  157,09 (t),  $J(\text{PC})$  1,2 Hz;  $\delta(\underline{\text{C}}\text{C}\text{O}_2\text{Me})$  105,06 (dt),  $J(\text{RhC})$  15,9,  $J(\text{PC})$  3,8 Hz;  $\delta(\underline{\text{C}}\text{C}\text{H}_3)$  61,35 (dt),  $J(\text{RhC})$  17,7,  $J(\text{PC})$  2,3 Hz;  $\delta(\text{CO}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3)$  51,02 (s);  $\delta(\text{P}\underline{\text{C}}\text{H})$  23,93 (vt), N 17,8 Hz;  $\delta(\text{PCH}\underline{\text{C}}\text{H}_3)$  20,41 (s) und 20,19 (s);  $\delta(\underline{\text{C}}\text{C}\text{H}_3)$  15,29 (s).



Ber. C 49,60 H 8,69 Rh 18,48 Mol.-Gew. 556,94,

Gef. C 49,34 H 8,84 Rh 18,37 Mol.-Gew. 556 (MS).

**6**: Ausbeute 141 mg (70%). Schmp. 97 °C. IR (KBr):  $\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$  1799 cm<sup>-1</sup> [vgl.  $\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$  von

HC<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me: 2150 cm<sup>-1</sup>],  $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$  1677 cm<sup>-1</sup>,  $\bar{\nu}(\underline{\text{C}}\text{H})$  3094 cm<sup>-1</sup>.  $^{13}\text{C}$ -NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta(\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me})$  156,97 (s);  $\delta(\underline{\text{C}}\text{C}\text{O}_2\text{Me})$  95,13 (dt),  $J(\text{RhC})$  15,3,  $J(\text{PC})$  9,4 Hz;  $\delta(\underline{\text{C}}\text{H})$  68,79 (d),  $J(\text{RhC})$  18,4 Hz;  $\delta(\text{CO}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3)$  51,28 (s);  $\delta(\text{P}\underline{\text{C}}\text{H})$  22,78 (vt), N 16,4 Hz;  $\delta(\text{PCH}\underline{\text{C}}\text{H}_3)$  19,80 (s) und 19,68 (s).



Ber. C 48,67 H 8,54 Rh 18,95 Mol.-Gew. 542,91,

Gef. C 48,70 H 8,79 Rh 19,09 Mol.-Gew. 542 (MS).

*Darstellung von [RhH(C<sub>2</sub>tBu)Cl(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (8)*

Eine Lösung von 154 mg (0,34 mmol) **3** in 10 ml Pentan wird bei 0 °C mit 92  $\mu\text{l}$  (0,40 mmol) *t*BuC<sub>2</sub>H versetzt. Dabei tritt ein Farbwechsel von Violett nach Gelb ein. Nach 5 min Rühren bei 0 °C wird das Solvens im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation entfernt und die Kristallbildung durch Abkühlen auf –78 °C vervollständigt. Die hellgelben, sehr luftempfindlichen Kristalle werden bei –20 °C abfiltriert, dreimal mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 138 mg (75%). IR (KBr):  $\bar{\nu}(\text{RhH})$  und  $\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$  2100 cm<sup>-1</sup>.  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>, –30 °C):  $\delta(\text{PCH})$  2,92 (m);  $\delta(\text{PCH}\underline{\text{C}}\text{H}_3)$  1,29 (dvt), N 13,2,  $J(\text{HH})$  7,3 Hz;  $\delta(\text{CMe}_3)$  1,23 (s);  $\delta(\text{RhH})$  –28,50 (dt),  $J(\text{RhH})$  44,0,  $J(\text{PH})$  13,9 Hz.  $^{31}\text{P}$ -NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>, –30 °C):  $\delta$  47,46 (d),  $J(\text{RhP})$  99,6 Hz.

Bei Verwendung von *t*BuC<sub>2</sub>D wird ebenfalls ein gelber, sehr luftempfindlicher Feststoff isoliert, dessen IR-Spektrum (KBr) nicht nur eine scharfe Bande bei 2100 cm<sup>-1</sup>, sondern auch eine solche bei 1650 cm<sup>-1</sup> zeigt. Die erstere wird der C≡C-, die letztere der Rh–D-Valenzschwingung der Verbindung [RhD(C<sub>2</sub>tBu)Cl(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] zugeordnet.

*Darstellung von [RhH(C<sub>2</sub>tBu)Cl(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] (10)*

Eine Lösung von 150 mg (0,28 mmol) **8** in 10 ml Pentan wird mit 24,3  $\mu\text{l}$  (0,30 mmol) Pyridin versetzt. Es bildet sich spontan ein voluminöser brauner Niederschlag. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 5 ml Ether gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf –78 °C erhält man farblose, kurzzeitig an Luft handhabbare Kristalle, die abfiltriert, dreimal mit wenig kaltem Pentan (0 °) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 124 mg (72%). Schmp. 101 °C (Zers.). IR (KBr):  $\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$  2104 cm<sup>-1</sup>,  $\bar{\nu}(\text{RhH})$  2183 cm<sup>-1</sup>.  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta(\text{NC}_5\text{H}_5)$  7,44 (m);  $\delta(\text{PCH})$  2,83 (m);  $\delta(\text{CMe}_3)$  1,07 (s);  $\delta(\text{PCH}\underline{\text{C}}\text{H}_3)$  1,06 (dvt), N 11,7,  $J(\text{HH})$  7,3 Hz;  $\delta(\text{RhH})$  –17,94 (dt),  $J(\text{RhH})$

13,2,  $J(\text{PH})$  13,2 Hz.  $^{31}\text{P}$ -NMR (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  46,90 (d),  $J(\text{RhP})$  48,4 Hz.

$\text{C}_{29}\text{H}_{57}\text{ClNP}_2\text{Rh}$  (620,08)

Ber. C 56,17 H 9,27 N 2,26 Rh 16,59,  
Gef. C 56,56 H 9,10 N 2,07 Rh 16,40.

#### Reaktion von $[\text{RhH}(\text{C}_2\text{tBu})\text{Cl}(\text{PiPr}_3)_2]$ (**8**) mit CO

In eine Lösung von 60 mg (0,11 mmol) **8** in 5 ml Pentan wird bei  $-20^\circ\text{C}$  1 min lang CO eingeleitet. Es fällt sofort ein hellgelber Niederschlag aus, dessen Bildung durch Abkühlen der Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  vervollständigt wird. Nach Filtration, mehrmaligem Waschen mit kaltem Pentan und Trocknen im Vakuum verbleibt ein hellgelber Feststoff, der durch Spektrenvergleich als *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$  (**11**) [11] identifiziert wird.

#### Darstellung der Komplexe

##### *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHR})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**9**, **12**)

Eine Lösung von 0,30 mmol **6** bzw. **8** in 5 ml Benzol wird 25 min (für **12**) bzw. 5 min (für **9**) bei  $60^\circ\text{C}$  gerührt. Dabei tritt eine deutliche Dunkelfärbung ein. Nach Abkühlen auf  $25^\circ\text{C}$  und Entfernen des Solvens im Vakuum verbleibt ein dunkler Rückstand, der in möglichst wenig heißem Hexan gelöst wird. Beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur scheiden sich schwarze Kristalle ab, die mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Aus der Mutterlauge kann nach Einengen und Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  noch eine zweite Kristallfraktion erhalten werden.

**9**: Ausbeute 134 mg (82%). Schmp.  $139^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{PCH})$  2,82 (m);  $\delta(\text{PCHCH}_3)$  1,33 (dvt), N 13,4,  $J(\text{HH})$  7,1 Hz;  $\delta(\text{CMe}_3)$  1,00 (s);  $\delta(\text{=CHR})$   $-0,26$  (dt),  $J(\text{RhH})$  1,1,  $J(\text{PH})$  3,3 Hz.  $^{31}\text{P}$ -NMR (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  40,11 (d),  $J(\text{RhP})$  134,8 Hz.  $^{13}\text{C}$ -NMR (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{Rh}=\text{C}=\text{C})$  291,67 (dt),  $J(\text{RhC})$  58,6,  $J(\text{PC})$  15,9 Hz;  $\delta(\text{=CHR})$  117,12 (dt),  $J(\text{RhC})$  15,6,  $J(\text{PC})$  5,9 Hz;  $\delta(\text{CCH}_3)$  32,31 (s);  $\delta(\text{CCH}_3)$  25,16 (s);  $\delta(\text{PCH})$  23,56 (vt), N 19,6 Hz;  $\delta(\text{PCHCH}_3)$  20,44 (s).

$\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{ClP}_2\text{Rh}$

Ber. C 53,28 H 9,69 Rh 19,02 Mol.-Gew. 540,99,  
Gef. C 53,64 H 10,14 Rh 18,72 Mol.-Gew. 540 (MS).

**12**: Ausbeute 127 mg (78%). Schmp.  $134^\circ\text{C}$  (Zers.). IR (KBr):  $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$   $1697\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{CO}_2\text{CH}_3)$  3,45 (s);  $\delta(\text{PCH})$  2,74 (m);  $\delta(\text{=CH})$  1,40 (dt),  $J(\text{PH})$  ca. 3 Hz [Angabe eines genauen Wertes nicht möglich, da Signal teilweise von Signal der Phosphan- $\text{CH}_3$ -Protonen verdeckt],  $J(\text{RhH})$  0,7 Hz;  $\delta(\text{PCHCH}_3)$  1,26 (dvt),

N 13,8,  $J(\text{HH})$  7,2 Hz.  $^{31}\text{P}$ -NMR (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  42,94 (d),  $J(\text{RhP})$  134,8 Hz.  $^{13}\text{C}$ -NMR (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{Rh}=\text{C}=\text{C})$  283,14 (dt),  $J(\text{RhC})$  63,5,  $J(\text{PC})$  14,2 Hz;  $\delta(\text{CO}_2\text{Me})$  159,08 (d),  $J(\text{RhC})$  2,0 Hz;  $\delta(\text{=CHCO}_2\text{Me})$  104,39 (dt),  $J(\text{RhC})$  15,6,  $J(\text{PC})$  5,4 Hz;  $\delta(\text{CO}_2\text{CH}_3)$  50,48 (s);  $\delta(\text{PCH})$  22,99 (vt), N 22,4 Hz;  $\delta(\text{PCHCH}_3)$  19,71 (s).

$\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{ClO}_2\text{P}_2\text{Rh}$

Ber. C 48,67 H 8,54 Rh 18,95 Mol.-Gew. 542,91,  
Gef. C 48,75 H 8,81 Rh 19,13 Mol.-Gew. 542 (MS).

##### Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{PiPr}_3)$ (**13**)

Eine Mischung von 630 mg (1,16 mmol) **6** und überschüssigem  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  (ca. 1,5 g) wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 10 ml THF versetzt und nach langsamem Erwärmen 2 h bei R.T. gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand zweimal mit je 20 ml Pentan extrahiert und der Extrakt auf ca. 5 ml eingengt. Zur Entfernung von freiem  $\text{PiPr}_3$  wird das Konzentrat mit 1 ml Methyljodid versetzt und die Lösung 10 min bei R.T. gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand in möglichst wenig Hexan gelöst und die Lösung über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Aktiv.-Stufe V, Säulenhöhe ca. 7 cm) mit einem 10:1-Gemisch von Hexan/Ether chromatographiert. Die Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum liefert ein gelbes, luftempfindliches Öl, das auch nach längerem Stehen bei  $-20$  bis  $-78^\circ\text{C}$  nicht kristallisiert. Ausbeute 147 mg (31%). MS:  $m/z$  ( $\text{I}_r$ ) 412 (34;  $\text{M}^+$ ), 328 (85;  $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{HCO}_2\text{Me}$ ), 168 (34;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$ ). IR (KBr):  $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$   $1654\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$  5,08 (m);  $\delta(\text{=CH})$  4,13 (dd),  $J(\text{PH})$  4,4,  $J(\text{RhH})$  1,3 Hz;  $\delta(\text{CO}_2\text{CH}_3)$  3,51 (s);  $\delta(\text{PCH})$  1,92 (m);  $\delta(\text{PCHCH}_3)$  0,98 (dd),  $J(\text{PH})$  14,0,  $J(\text{HH})$  7,0 Hz.  $^{31}\text{P}$ -NMR (90 MHz;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  71,17 (d),  $J(\text{RhP})$  202 Hz.  $^{13}\text{C}$ -NMR (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{Rh}=\text{C}=\text{C})$  313,25 (dd),  $J(\text{RhC})$  70,3,  $J(\text{PC})$  25,6 Hz;  $\delta(\text{CO}_2\text{Me})$  164,07 (d),  $J(\text{RhC})$  3,1 Hz;  $\delta(\text{=CHR})$  109,38 (dd),  $J(\text{RhC})$  15,2,  $J(\text{PC})$  4,2 Hz;  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$  86,53 (d),  $J(\text{RhC})$  1,9 Hz;  $\delta(\text{CO}_2\text{CH}_3)$  50,38 (s);  $\delta(\text{PCH})$  26,73 (d),  $J(\text{PC})$  23,8 Hz;  $\delta(\text{PCHCH}_3)$  19,67 (s).

##### Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}=\text{CHtBu})(\text{PiPr}_3)$ (**14**)

Eine Mischung von 153 mg (0,25 mmol) **10** und überschüssigem  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  (ca. 1,5 g) wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 8 ml THF versetzt und nach langsamem Erwärmen 1 h bei R.T. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog wie für **13** beschrieben (Säulenhöhe bei Chromatographie ca. 5 cm). Nach Einengen des Eluats erhält man ein hellrotes, luftempfindliches Öl. Ausbeute 70 mg (68%).  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$  5,19 (dd),  $J(\text{PH})$  und  $J(\text{RhH})$  = 0,7 Hz;

$\delta(=CH)$  3,09 (dd),  $J(PH)$  4,6,  $J(RhH)$  1,7 Hz;  $\delta(PCH)$  2,03 (m);  $\delta(CMe_3)$  1,17 (s);  $\delta(PCHCH_3)$  1,06 (dd),  $J(PH)$  13,4,  $J(HH)$  7,1 Hz.  $^{31}P$ -NMR (90 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  72,32 (d),  $J(RhP)$  205 Hz.  $^{13}C$ -NMR (90 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta(Rh=C=)$  299,20 (dd),  $J(RhC)$  99,6,  $J(PC)$  41,0 Hz;  $\delta(=CHR)$  123,52 (dd),  $J(RhC)$  20,5,  $J(PC)$  5,9 Hz;  $\delta(C_5H_5)$  88,57 (s);  $\delta(CCH_3)$  38,97 (s);  $\delta(CCH_3)$  34,60 (d),  $J(RhC)$  5,9 Hz;  $\delta(PCH)$  33,51 (d),  $J(PC)$  23,4 Hz;  $\delta(PCHCH_3)$  27,41 (s).

$C_{20}H_{36}PRh$

Ber. C 58,54 H 8,84 Mol.-Gew. 410,38,  
Gef. C 58,50 H 9,01 Mol.-Gew. 410 (MS).

#### Darstellung von

$C_5H_5Rh(\eta^2-CH=CHtBu)(PiPr_3)OC(O)CF_3$  (**15**)

Eine Lösung von 114 mg (0,28 mmol) **14** in 5 ml Ether wird mit 22  $\mu$ l (0,28 mmol)  $CF_3CO_2H$  versetzt und 10 min bei R.T. gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Pentan bei  $-78^\circ C$  umkristallisiert. Man erhält orangefarbene, nur wenig luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 125 mg (86%). Schmp.  $88^\circ C$ . IR (KBr):  $\tilde{\nu}(C=O)$  1702  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta(RhCH)$  6,46 (ddd),  $J(PH)$  und  $J(RhH)$  3,5,  $J(HH)$  14,9 Hz;  $\delta(=CH)$  5,36 (dd),  $J(PH)$  1,5,  $J(HH)$  14,9 Hz;  $\delta(C_5H_5)$  5,14 (dd),  $J(PH)$  1,6,  $J(RhH)$  0,6 Hz;  $\delta(PCH)$  2,19 (m);  $\delta(CMe_3)$  1,10 (s);  $\delta(PCHCH_3)$  0,95 (dd),  $J(PH)$  14,0,  $J(HH)$  7,0 Hz [9H] und 0,87 (dd),  $J(PH)$  13,5,  $J(HH)$  7,0 Hz [9H].  $^{31}P$ -NMR (90 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  54,77 (d),  $J(RhP)$  149,5 Hz.

$C_{22}H_{37}F_3O_2PRh$

Ber. C 50,39 H 7,11 Rh 19,62 Mol.-Gew. 524,41,  
Gef. C 50,38 H 7,30 Rh 19,32 Mol.-Gew. 524 (MS).

#### Darstellung der Komplexe

$C_5H_5Rh(\eta^2-S=C=CHR)(PiPr_3)$  (**16**, **17**)

Eine Lösung von 115 mg (0,28 mmol) **13** bzw. von 157 mg (0,38 mmol) **14** in 10 ml Benzol wird innerhalb von 5 min mit 12 mg (0,38 mmol) Schwefelpulver versetzt und 5 min bei R.T. gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand mit Pentan extrahiert, der Extrakt filtriert und das Filtrat zur Trockne gebracht. Das verbleibende Rohprodukt wird in Hexan/Ether (10:1) gelöst und die Lösung über  $Al_2O_3$  (neutral, Aktiv.-Stufe V, Säulenhöhe 10 cm) chromatographiert. Der nach Entfernen des Solvens erhaltene Rückstand wird aus Pentan bei  $-78^\circ C$  umkristallisiert. Man erhält rote, kurzzeitig an Luft handhabbare Kristalle.

**16**: Ausbeute 100 mg (81%). Schmp.  $122^\circ C$ . IR (KBr):  $\tilde{\nu}(C=O)$  1692  $cm^{-1}$ ;  $\tilde{\nu}(C=C)$  1557  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta(=CH)$  6,86 (dd),  $J(PH)$

und  $J(RhH)$  0,9 Hz;  $\delta(C_5H_5)$  5,17 (dd),  $J(PH)$  1,6,  $J(RhH)$  0,6 Hz;  $\delta(CO_2Me)$  3,61 (s);  $\delta(PCH)$  1,79 (m);  $\delta(PCHCH_3)$  1,03 (dd),  $J(PH)$  13,6,  $J(HH)$  7,0 Hz [9H] und 0,91 (dd),  $J(PH)$  13,4,  $J(HH)$  6,8 Hz [9H].  $^{31}P$ -NMR (90 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  62,89 (d);  $J(RhP)$  170 Hz.

$C_{18}H_{30}O_2PRhS$

Ber. C 48,65 H 6,80 Rh 23,16 Mol.-Gew. 444,28,  
Gef. C 48,48 H 7,12 Rh 23,35 Mol.-Gew. 444 (MS).

**17**: Ausbeute 122 mg (72%). Schmp.  $115^\circ C$ . IR (KBr):  $\tilde{\nu}(C=C)$  1619  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta(=CH)$  6,01 (d),  $J(PH)$  1,2 Hz;  $\delta(C_5H_5)$  5,13 (dd),  $J(PH)$  1,5,  $J(RhH)$  0,7 Hz;  $\delta(PCH)$  1,98 (m);  $\delta(CMe_3)$  1,40 (s);  $\delta(PCHCH_3)$  1,02 (dd),  $J(PH)$  13,4,  $J(HH)$  7,3 Hz [9H] und 0,93 (dd),  $J(PH)$  13,4,  $J(HH)$  7,1 Hz [9H].  $^{31}P$ -NMR (90 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  53,80 (d),  $J(RhP)$  171 Hz.

$C_{20}H_{36}PRhS$

Ber. C 54,29 H 8,20 Rh 23,26 Mol.-Gew. 442,45,  
Gef. C 54,34 H 8,40 Rh 23,42 Mol.-Gew. 442 (MS).

#### Darstellung der Komplexe

$[C_5H_5Rh(\eta^2-SCH_3=C=CHR)(PiPr_3)]PF_6$  (**18**, **19**)

Eine Lösung von 133 mg (0,30 mmol) **16** bzw. 73 mg (0,17 mmol) **17** in 10 ml Ether wird bei R.T. tropfenweise mit 35  $\mu$ l (0,30 mmol) bzw. 19  $\mu$ l (0,17 mmol)  $CF_3SO_3CH_3$  versetzt. Nach 10 min Rühren wird der gebildete Niederschlag abfiltriert, in wenig Methanol gelöst und die Lösung mit einem Überschuß (ca. 150 mg)  $NH_4PF_6$  versetzt. [Teilweise scheiden sich bereits jetzt gelbe (**19**) bzw. ockerfarbene Kristalle (**18**) ab]. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit  $CH_2Cl_2$  extrahiert und der Extrakt zur Trockne gebracht. Das Rohprodukt wird aus Aceton/Ether umkristallisiert. Falls der Komplex **19** nicht zur Kristallisation gebracht werden kann, muß die Dichlormethan-Lösung vorher an  $Al_2O_3$  (neutral, Aktiv.-Stufe V, Säulenhöhe 3 cm) chromatographiert werden.

**18**: Ockerfarbene Kristalle. Ausbeute 128 mg (71%). Äquivalentleitfähigkeit ( $CH_3NO_2$ ):  $\Lambda$  77,4  $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$ . IR (KBr):  $\tilde{\nu}(C=O)$  1558  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $CD_3NO_2$ ):  $\delta(=CH)$  6,19 (dd),  $J(PH)$  und  $J(RhH)$  1,0 Hz;  $\delta(C_5H_5)$  5,79 (dd),  $J(PH)$  1,2,  $J(RhH)$  0,5 Hz;  $\delta(CO_2CH_3)$  3,89 (s);  $\delta(SCH_3)$  2,57 (s);  $\delta(PCH)$  2,37 (m);  $\delta(PCHCH_3)$  1,35 (dd),  $J(PH)$  14,5,  $J(HH)$  7,2 Hz [9H] und 1,31 (dd),  $J(PH)$  14,7,  $J(HH)$  7,1 Hz [9H].  $^{31}P$ -NMR (90 MHz,  $CD_3NO_2$ ):  $\delta$  53,40 (d),  $J(RhP)$  137,7 Hz.

$C_{19}H_{33}F_6O_2P_2RhS$

Ber. C 37,76 H 5,50 Rh 17,03,  
Gef. C 38,09 H 5,77 Rh 16,85.

**19:** Gelbe Kristalle. Ausbeute 62 mg (62%). Äquivalentleitfähigkeit ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda$  83,4  $\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$ (=CH) 7,08 (d),  $J(\text{PH})$  2,2 Hz;  $\delta$ ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ) 5,76 (dd),  $J(\text{PH})$  1,2,  $J(\text{RhH})$  0,7 Hz;  $\delta$ (SCH<sub>3</sub>) 2,38 (dd),  $J(\text{PH})$  und  $J(\text{RhH})$  1,1 Hz;  $\delta$ (PCH) 2,10 (m);  $\delta$ (CMe<sub>3</sub>) 1,29 (s);  $\delta$ (PCHCH<sub>3</sub>) 1,23 (dd),  $J(\text{PH})$  14,5,  $J(\text{HH})$  7,0 Hz.  $^{31}\text{P-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  54,01 (d),  $J(\text{RhP})$  154,0 Hz.

$\text{C}_{21}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{P}_2\text{RhS}$

Ber. C 41,87 H 6,52 Rh 17,08,

Gef. C 42,32 H 6,61 Rh 16,89.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln, dem Fonds vor allem auch für ein Doktorandenstipendium (an U. B.). Dank gesagt sei auch Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für die Massenspektren, Frau U. Neumann und Frau R. Schedl für Elementaranalysen, Herrn Dr. J. Wolf für zahlreiche stimulierende Diskussionen und der Firma DEGUSSA AG für wertvolle Chemikalienspenden.

- [1] 9. Mitt. der Reihe: „Vinyliden-Übergangsmetallkomplexe“. Für 8. Mitt. siehe: A. Höhn und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] a) F. J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto und H. Werner, *Angew. Chem.* **97**, 401 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 406 (1985);  
b) H. Werner, F. J. Garcia Alonso, H. Otto und J. Wolf, *Z. Naturforsch.* **43b**, 722 (1988).
- [3] a) J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli und M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **95**, 428 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 414 (1983);  
b) H. Werner, J. Wolf, F. J. Garcia Alonso, M. L. Ziegler und O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* **336**, 397 (1987).
- [4] J. Wolf und H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **336**, 413 (1987).
- [5] a) H. Werner, J. Wolf, R. Zolk und U. Schubert, *Angew. Chem.* **95**, 1022 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 981 (1983);  
b) J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert und H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **340**, 161 (1988).
- [6] a) H. Werner, F. J. Garcia Alonso, H. Otto, K. Peters und H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **289**, C5 (1985);  
b) H. Werner, F. J. Garcia Alonso, H. Otto, K. Peters und H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **121**, 1565 (1988).
- [7] H. Werner, J. Wolf, G. Müller und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **342**, 381 (1988).
- [8] R. Weinand und H. Werner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1145.
- [9] H. Werner, J. Wolf, U. Schubert und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* **317**, 327 (1986).
- [10] H. Werner, J. Wolf und A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* **287**, 395 (1985).
- [11] C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego und A. Zazzetta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1828.
- [12] G. M. Bodmer, S. B. Kahl, K. Bork, B. N. Storhoff, J. E. Wuller und L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **12**, 1071 (1973).
- [13] J. Silvestre und R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* **68**, 1461 (1985).
- [14] J. Wolf und H. Werner, *Organometallics* **6**, 1164 (1987).
- [15] N. M. Kostic und R. F. Fenske, *Organometallics* **1**, 974 (1982).
- [16] E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. Müller und R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **28**, 237 (1971).