Tris(pyrazolyl)methansulfonat - ein neuer Ligand in

der Rhodium-Chemie:

Synthesen, Strukturen, Reaktivität und Katalysen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich Heine Universität

Düsseldorf

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Daniel Schramm

aus Solingen

Düsseldorf 2001

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. W. Kläui

Korreferent: Prof. Dr. M. Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 11.12.2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1997 bis August 2001 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. W. Kläui

ausgeführt. Bei ihm möchte ich mich für die mir gewährten Freiräume bei der Bearbeitung des interessanten und perspektivenreichen Themas sowie für seine stete Diskussionsbereitschaft bedanken.

Herrn Prof. Dr. M. Braun danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats

Den Herren Prof. Dr. H. Lang und Dr. G. Rheinwald, TU Chemnitz, danke ich für die Aufklärung der Kristallstrukturen und dem gesamten Arbeitskreis Lang für die gute Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts von Prof. Kläui, die durch fruchtbare Diskussionen, bereitwillige Hilfestellungen und die gute Arbeitsatmosphäre zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

In besonderer Weise danke ich Herrn Michael Berghahn, der sich nicht nur durch die Entwicklung des Tpms-Liganden, sondern auch durch eine freundschaftliche Büro- und Laboratmosphäre und zahlreiche anregende Diskussionen stets als eine wertvolle Bereicherung erwiesen hat. Aus dieser Arbeit wurden veröffentlicht:

"Tris(pyrazolyl)methanesulfonate (Tpms) - a Versatile Alternative to Tris(pyrazolyl)borate in Rhodium(I) Chemistry."

W. Kläui, D. Schramm, W. Peters, G. Rheinwald, H. Lang, Eur. J. Inorg. Chem. 2001, 1415-1424.

"Photoinduced C – H Activation and Catalytic Carbonylation of Benzene - New Features of a Tris(pyrazolyl)methanesulfonato (Tpms) Rhodium(I) Complex."

W. Kläui, D. Schramm, W. Peters, Eur. J. Inorg. Chem. 2001, 3113-3117.

"Hydroformylation of 1-Hexene with Tris(pyrazolyl)methanesulfonato (Tpms)-Rh(I) Complexes – Identification of a Novel Rhodium(III) Bis(acyl) Complex."W. Kläui, D. Schramm, *Eur. J. Inorg. Chem.* zur Publikation eingereicht

Für meine Familie

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Koordinationseigenschaften des neuen Tris(pyrazolyl)methansulfonat-Ligands (Tpms) am Beispiel verschiedener Rhodiumkomplexe. Der Schwerpunkt wurde dabei auf die katalytische Aktivität dieser Komplexe gelegt.

Im ersten Teil der Arbeit wurde [TlTpms] (1) als ein neuer vielseitiger *Precursor* für Tpms-Komplexe dargestellt. TlTpms reagiert mit Rhodium(I)-Komplexen des Typs [{Rh(LL)Cl}₂] (LL = (CO)₂, cod, nbd) zu den entsprechenden [TpmsRh(LL)] Komplexen (LL = (CO)₂ (2a), cod (3) und nbd (4)). 3 und 4 reagieren mit CO zu 2a, welches in Lösung unter CO-Abspaltung reversibel den zweikernigen Komplex [TpmsRh(μ -CO)₃RhTpms] (2b) bildet.

2a konnte erfolgreich mit Phosphanen zu den entsprechenden [TpmsRh(CO)(PR₃)] Komplexen (PR₃ = PPh₃ (**5a**), PMe₃ (**5b**), PCy₃ (**5c**), PPh₂PhSO₃K (**5d**)) umgesetzt werden. Von den Komplexen **2a**, **3**, **4**, und **5a** konnten Kristallstrukturen bestimmt werden. **2**, **3** und **5a** sind planare Komplexe, in denen der Tpms-Ligand zweizähnig koordiniert. Im Gegensatz dazu koordiniert der Tpms-Ligand bei dem trigonal bipyramidalen Komplex **4** als dreizähniger Stickstoffdonor. Sämtliche TpmsRh(I)-Komplex sind nicht starr, was mit Hilfe von VT-NMR Studien gezeigt werden konnte. Durch IR-spektroskopische Messungen an den Komplexen **2a** und **5a-e** konnte belegt werden, daß Tpms ein schwach donierender Ligand ist, dessen Donorstärke im Bereich der analogen Tp^{CF3,Me} und Tp^{CF3,CF3} Liganden liegt. Im Gegensatz zu Tp'-Verbindungen und ihren Komplexen ist der Tpms-Komplex **5e** in verdünnten Säuren unzersetzt löslich. Hier zeigt sich, daß der Tpms-Ligand dem Tp'-Ligand in vielen Belangen überlegen ist.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden mit dem Komplex 5b erstmals Versuche zur C - H-Aktivierung sowie der katalytischen Carbonylierung von Benzol durchgeführt. Bei der Be-Benzol-d₆, strahlung **5**b in Benzol oder werden die Komplexe von $[TpmsRh(H)(C_6H_5)(PMe_3)]$ (6a) und $[TpmsRh(D)(C_6D_5)(PMe_3)]$ (6b) gebildet. Der dabei auftretende Isotopeneffekt beträgt $k_{\rm H}/k_{\rm D} = 1.1$. Erfolgt die Bestrahlung von **5b** in Benzol unter CO-Druck, kann Benzaldehyd in einer Turnover Number von bis zu 20 erhalten werden. Dabei gibt die Bildung des Intermediates [TpmsRh(H)(COC₆H₅)(PMe₃)] (7) einen Einblick in den Katalysezyklus.

Im dritten Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, daß TpmsRh(I)-Komplexe in der katalytischen Hydroformylierung von 1-Hexen aktiv sind. In Abhängigkeit von Lösungsmittel und Temperatur konnte bei Einsatz von **2a** als Katalysator der neue Komplex [TpmsRh(CO)(COC₆H₁₃)₂] **(8)** isoliert werden. Dies erlaubte Rückschlüsse auf unerwartete Reaktionspfade bei der Hydroformylierung mit tripodalen Liganden.

Verzeichnis der Abkürzungen

BuLi	n-Butyl-Lithium
cod	1,5-Cyclooctadien
Ср	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cp'	Cp und/oder Cp*
Су	Cyclohexyl
EI	electron impact
FAB	fast atom bombardment
GC	Gaschromatographie
IR	Infrarot
KZ	Koordinationszahl
Me	Methyl
NBA	Nitrobenzylalkohol
NMR	magnetische Kernresonanz
Ph	Phenyl
Pz	Pyrazolyl
R	Alkyl- bzw. Arylrest
thf	Tetrahydrofuran
TOF	turn over frequency
TON	turn over number
Тр	Hydrotris(pyrazolyl)borat
Tp*	Hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat
Tp'	Tp ^{R,R'} mit nicht näher definierten Resten R, R'
Tpms	Tris(pyrazolyl)methansulfonat
VT-NMR	temperaturabhängige magnetische Kernresonanz

Inhaltsverzeichnis

A Einleitung	1
B Hauptteil	5
1. Darstellung von [TlTpms] (1)	5
1.1. Einleitung	5
1.2. Ergebnisse und Diskussion	6
2. TpmsRh(I)-Carbonylkomplexe	9
2.1. Einleitung	9
2.2. Ergebnisse und Diskussion	9
2.3. Kristallstruktur von [TpmsRh(CO) ₂] (2a)	
3. TpmsRh(I)-Dienkomplexe	15
3.1. Einleitung	15
3.2. Ergebnisse und Diskussion	15
3.3. Röntgenstrukturanalyse von [TpmsRh(cod)] (3)	17
3.4. Kristallstruktur von [TpmsRh(nbd)] (4)	19
4. TpmsRh(I)-Phosphankomplexe	
4.1. Einleitung	
4.2. Darstellung von [TpmsRh(CO)(PPh ₃)] (5a), [TpmsRh(CO)(PMe ₃)] (5b) un	nd
[TpmsRh(CO)(PCy ₃)] (5c)	
4.3. Röntgenstrukturanalyse von [TpmsRh(CO)(PPh ₃)] (5a)	
4.4. Darstellung von K[TpmsRh(CO)(PPh ₂ PhSO ₃)]·H ₂ O (5d)	
5. C – H Aktivierung	
5.1. Einleitung	
5.2. Ergebnisse und Diskussion	
6. Carbonylierung	

		6.1. Einlei	tung	39
		6.2. Ergeb	nisse und Diskussion	40
		6.3. Mecha	anismus und Intermediate	42
	7.	Hydrofo	rmylierung	45
		7.1. Einlei	tung	45
		7.2. Ergeb	nisse und Diskussion	46
		7.3. Einflu	ß der Temperatur	47
		7.4. Einflu	ß des Lösungsmittels	49
		7.5. Einflu	ß zusätzlicher Phosphanliganden	50
		7.6. Identi	fikation des Bisacyl-carbonyl-rhodium(III)-Intermediates	50
		7.7. Mecha	anistische Überlegungen	52
С		Schlußbetra	achtung	55
D		Synthesesc	hemata	58
	1.	Synthese	e des Liganden	58
	2.	Synthese	e der TpmsRh(I)-Komplexe	59
	3.	Synthese	e der TpmsRh(III)-Komplexe	60
E		Experiment	teller Teil	61
	1.	Allgeme	ines	61
		1.1. Arbeit	tstechnik und Spektroskopie	61
		1.2. Chem	ikalien	63
	2.	Darstellu	ing des tripodalen Liganden	64
		2.1. Darste	ellung von Thallium(I) tris(pyrazol-1-yl)methansulfonat, [TlTpms] (1)	64
	3.	Darstellu	ing von TpmsRh(I)-Verbindungen	66
		3.1. Darste	ellung von Dicarbonyl[tris(pyrazol-1-yl)methansulfonato]rhodium(I),	
		[TpmsRh(C	CO) ₂] (2a)	66

	3.2. Darstellung von μ -Tricarbonylbis{[tris(pyrazol-1-yl)methansulfonato]rhodium(I))},
	[TpmsRh(μ-CO) ₃ RhTpms] (2b)	. 67
	3.3. Darstellung von Cycloocta-1,5-dien[tris(pyrazol-1-yl)methansulfonato]rhodium(I),
	[TpmsRh(cod)] (3)	. 68
	3.4. Darstellung von Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien[tris(pyrazol-1-	
	yl)methansulfonato]rhodium(I), [TpmsRh(nbd)] (4)	. 69
	3.5. Darstellung von Carbonyltriphenylphosphan[tris(pyrazol-1-	
	yl)methansulfonato]rhodium(I), [TpmsRh(CO)(PPh ₃)] (5a)	. 71
	3.6. Darstellung von Carbonyltrimethylphosphan[tris(pyrazol-1-	
	yl)methansulfonato]rhodium(I), [TpmsRh(CO)(PMe ₃)] (5b)	. 72
	3.7. Darstellung von Carbonyltricyclohexylphosphan[tris(pyrazol-1-	
	yl)methansulfonato]rhodium(I), [TpmsRh(CO)(PCy ₃)] (5c)	. 74
	3.8. Darstellung von Kalium carbonyl[diphenyl(4-	
	sulfonatophenyl)phosphan][tris(pyrazol-1-yl)methansulfonato]rhodat(I),	
	K[TpmsRh(CO)(PPh ₂ PhSO ₃)]·H ₂ O (5d)	. 75
4	. Darstellung von TpmsRh(III)-Verbindungen	. 77
	4.1. Darstellung von Trimethylphosphan hydrido phenyl[tris(pyrazol-1-	
	yl)methansulfonato]rhodium(III), [TpmsRh(H)(C ₆ H ₅)(PMe ₃)] (6a)	. 77
	4.2. Darstellung von Trimethylphosphan deuterido d ₅ -phenyl[tris(pyrazol-1-	
	yl)methansulfonato]rhodium(III), [TpmsRh(D)(C ₆ D ₅)(PMe ₃)] (6b)	. 79
	4.3. Bestimmung des kinetischen Isotopeneffekts	. 80
	4.4. Darstellung von Chlorophenyltrimethylphosphan[tris(pyrazol-1-	
	yl)methansulfonato]rhodium(III), [TpmsRh(Cl)(C ₆ H ₅)(PMe ₃)] (6c)	. 81
	4.5. Darstellung von Benzoylhydridotrimethylphosphan[tris(pyrazol-1-	
	yl)methansulfonato]rhodium(III), [TpmsRh(H)(COC ₆ H ₅)(PMe ₃)] (7)	. 82

		4.6. Darstellung von Carbonyl bisheptacyl[tris(pyrazol-1-	
		yl)methansulfonato]rhodium(III), [TpmsRh(CO)(COC ₆ H ₁₃) ₂] (8)	84
	5.	Katalysen	86
		5.1. Carbonylierungsreaktionen	86
		5.2. Hydroformylierungsreaktionen	86
F		Anhang	89
	1.	Kristallstrukturbestimmung	89
	2.	Kristallstrukturanalyse von [TpmsRh(CO) ₂] (2a)	91
	3.	Kristallstrukturanalyse von [TpmsRh(cod)] (3)	96
	4.	Kristallstrukturanalyse von [TpmsRh(nbd)] (4)	02
	5.	Kristallstrukturanalyse von [TpmsRh(CO)(PPh ₃)] (5a)	07
G		Literatur	15

A Einleitung

Seit der Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts hat die Bedeutung von Rhodium und seinen Verbindungen in der Katalyse stark zugenommen. Elementares Rhodium wird dabei in erster Linie als Hydrierkatalysator eingesetzt. Als Legierungsbestandteil von Platin ist es aus Katalysatoren für die Salpetersäuredarstellung nach dem *Ostwald-Verfahren* sowie aus Autokatalysatoren nicht mehr wegzudenken.

Die Entwicklung von metallorganischen und Komplexverbindungen des Rhodiums war jedoch bei Weitem innovativer. Mit der Entwicklung des nach ihm benannten Katalysators hat G. WILKINSON 1965 einen Meilenstein in der homogenen Katalyse gesetzt. So ist [Rh(Cl)(PPh₃)₃] nicht nur ein sehr aktiver Hydrierungs- und Hydroformylierungskatalysator, sondern auch die Grundlage für weitere Entwicklungen auf dem Gebiet der Rhodium-Phosphankomplexe.^[1] Aufbauend auf diesen Arbeiten entwickelte die *Monsanto Company* 1977 einen Diphos-Rhodiumkomplex, der asymmetrischen Hydrierung mit hohem Enatiomerenüberschuß ermöglicht.^[2] Die Weiterentwicklung des *Oxo-Prozesses* als eine Zweiphasenkatalyse mit einem wasserlöslichen Rhodiumkatalysator durch die *Rhône-*

Poulenc/Ruhrchemie im Jahre 1984 geht ebenfalls auf den *Wilkinson-Katalysator* zurück.^[3] Eine wichtige Grundlage der katalytischen Aktivität von Rhodiumkomplexen ist die Fähigkeit des Rhodiums über oxidative Addition bzw. reduktive Eliminierung rasch zwischen den Oxidationsstufen Rh(I) und Rh(III) zu wechseln. Auf dieser Grundlage hat D. FORSTER einen Mechanismus für das *Monsanto-Essigsäure-Verfahren*, welches mit einem cis-[(CO)₂Rh(I)₂]⁻ Komplex die Carbonylierung von Methanol ermöglicht, entworfen.^[4]

Diese großtechnischen Verfahren zeichnen sich durch ihre Prozeßführung und das darauf abgestimmte Liganden-Design aus. Nun bilden nicht nur die in der Rhodium-Chemie dominanten Phosphan- und Cyclopentadienylliganden eine breites Spektrum an Optimierungsmöglichkeiten. Der 1966 von S. TROFIMENKO entwickelte Tris(pyrazolyl)borat-Ligand (Tp')^[5] erlaubt es, in einfacher Weise die sterischen und elektronischen Eigenschaften des tripodalen Liganden zu verändern.^[6] Obwohl diese Eigenschaft den Tp'-Liganden zu dem meistverwendeten dreizähnigen Stickstoffliganden in der Komplexchemie gemacht hat, gibt es einige Nachteile, die sich besonders auf die Verwendbarkeit des Liganden in der Katalyse auswirken. So ist der Tp-Ligand aufgrund seiner labilen B – N-Bindung empfindlich gegen Hydrolyse und nukleophile Angriffe. Die Verwendung substituierter Pyrazole verringert zwar die Hydrolyseneigung, kann jedoch in vielen Fällen die Zerstörung des Liganden nicht verhindern.^[7] Ein weiteres Problem des Tp-Liganden ist die geringe Löslichkeit einiger Tp-Übergangsmetallkomplexe.^[8] So konnte beispielsweise [TpRh(CO)₂] nie isoliert werden. Alle Versuche diesen Komplex darzustellen resultierten in der Bildung des unlöslichen [TpRh(μ-CO)₃RhTp] Komplexes.^[9]

Aufgrund dieser Schwierigkeiten mit den Tp'-Liganden wurde in unserem Arbeitskreis der zu Tp analoge Tris(pyrazolyl)methansulfonat-Ligand (Tpms) entwickelt.^[10]



Tris(pyrazolyl)methansulfonat (Tpms)

Tris(pyrazolyl)borat (Tp)

Abbildung 1: Monoanionische tripodale Stickstoff-Liganden im Vergleich

Sowohl Tp, als auch Tpms tragen eine einfache negative Ladung und sind C_{3v} -symmetrische Stickstoffdonor-Liganden. Die hydrolyseempfindliche B – N-Bindung wurde durch die stabilere C – N Bindung ersetzt, welche durch den induktiven Effekt der Sulfonat-Gruppe zusätzlich an Stabilität gewinnt. Darüber hinaus trägt die Sulfonat-Gruppe zu einer besseren Löslichkeit vor allem in polaren Lösungsmitteln bei. Auf diese Weise ist der Tpms-Ligand besser löslich und wesentlich stabiler, als die Tris(pyrazolyl)borate.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals das Thalliumsalz des Tpms-Liganden als *Precursor* für Ligandenaustauschreaktionen mit [{Rh(LL)Cl}₂] (LL = cod, nbd, (CO)₂) dargestellt.

Die daraus resultierenden TpmsRh(I)-Komplexe wurden strukturell charakterisiert und im Hinblick auf ihre Reaktivität in Ligandensubstitutionsreaktionen untersucht. Hierbei wurde besonderes Augenmerk auf die elektronischen und sterischen Unterschiede zu analogen Tp-Komplexen gelegt, um den Tpms-Liganden koordinationschemisch einordnen zu können.

Um das Potential der TpmsRh(I)-Komplexe deutlich zu machen, wurden ihre katalytischen Aktivitäten in Carbonylierungs- und Hydroformylierungsreaktionen bestimmt. Isolierte Zwischenprodukte und zusätzliche Untersuchungen zu oxidativen Additionsreaktionen ermöglichten dabei einen Einblick in den Mechanismus der Katalysen.

B Hauptteil

1. Darstellung von [TITpms] (1)

1.1. Einleitung

Der wasserlösliche Tpms-Ligand wurde in unserem Arbeitskreis in Form seiner Alkalimetallsalze dargestellt, um Enzymmodelle für die zinkhaltige Carboanhydrase zu erstellen.^[10] Diese Alkalimetallsalze erwiesen sich als schlechte Ausgangsverbindungen zur Darstellung von TpmsRh(I)-Komplexen, da sie uneinheitlich und nicht quantitativ mit Rhodiumhalogenidkomplexen reagieren.

Dieses Problem konnte präparativ durch den Einsatz des Thalliumsalzes des Tpms-Liganden gelöst werden. Bei der Ligandenaustauschreaktion fällt das Thalliumhalogenid als schwerer Niederschlag, von dem dekantiert werden kann, quantitativ aus und sorgt somit für einen einheitlichen Reaktionsverlauf (Gleichung 1).

$$[TlTpms] + [LMX] \longrightarrow [TpmsML] + TlX$$
(1)

Darüber hinaus hat Thallium im Vergleich zu Silber den Vorteil, kaum lichtempfindlich zu sein, was das Arbeiten mit [TITpms] erheblich vereinfacht.

1.2. Ergebnisse und Diskussion

[TITpms] (1) wird in einer mehrstufigen Synthese dargestellt. Dabei wird zunächst das Tris(pyrazolyl)methan in einer Phasentransferreaktion von Pyrazol mit Kaliumcarbonat und Chloroform hergestellt. Als Katalysator dient Tetrabutylammoniumbisulfat.^[11] Danach wird das schwach azide Methin-Proton durch Reaktion mit Butyl-Lithium abstrahiert. Diese Reaktion wird in thf durchgeführt, da sowohl das entstehende Lithiumtris(pyrazolyl)methan, als auch der schwer lösliche Trimethylamin-Schwefeltrioxid Komplex hier besser löslich sind als beispielsweise in Ether oder Kohlenwasserstoffen. So ist mit thf (obwohl auch hier in Suspension gearbeitet werden muß) die Ausbeute weitaus höher, als mit den oben genannten Lösungsmitteln. Es muß jedoch bei tiefer Temperatur gearbeitet werden, um eine vorzeitige Zerstörung des thf durch Butyl-Lithium zu verhindern.^[12] Der Trimethylamin-Schwefeltrioxid Komplex wird bei -78 °C als Feststoff zugegeben. Der Vorteil dieses Komplexes besteht darin, daß das reaktive Schwefeltrioxid hier nur langsam frei wird und so weniger Nebenreaktionen auftreten. Versuche mit anderen Schwefeltrioxid-Komplexen^[10a] oder einsublimiertem Schwefeltrioxid blieben erfolglos. Das Schwefeltrioxid reagiert mit dem Lithium-Tris(pyrazolyl)methan zu [LiTpms], welches in thf schwer löslich ist. Es wird zusammen mit dem überschüssigen Trimethylamin-Schwefeltrioxid Komplex abfiltriert und in einer wäßrigen Thalliumcarbonatlösung gekocht, wobei in einer Metathesereaktion [TlTpms] (1) entsteht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels werden durch Soxhlet-Extraktion mit Ethanol unpolare Bestandteile aus dem Rückstand entfernt. Der verbleibende fast farblose Hülsenrückstand kann nun aus Methanol umkristallisiert werden, um 1 analysenrein in Form farbloser, schuppiger Plättchen zu erhalten.

1 ist nur in Wasser gut löslich. Und obwohl es sich bereits in Methanol erst in der Wärme löst, reagiert es auch in heterogenen Reaktionen (beispielsweise in thf oder Methylenchlorid) quantitativ mit Metallhalogeniden (Gleichung 1). Sowohl ¹H als auch ¹³C{¹H}-NMR-Spektren zeigen für die Pyrazolyl-Signale einen Habitus, wie er für ein C_{3v}-symmetrisches Molekül zu erwarten ist. Dabei zeigt sich im ¹H-NMR gegenüber dem Tris(pyrazolyl)methan eine deutliche Tieffeldverschiebung von bis zu 0.2 ppm, die den stark entschirmenden Effekt der Sulfonatgruppe deutlich macht. Noch deutlicher wird dieser Effekt im ¹³C{¹H}-NMR, in dem der Methin-Kohlenstoff des Tpms gegenüber dem Tris(pyrazolyl)methan um 15.3 ppm zu tiefem Feld verschoben ist. Gegenüber den Alkalimetallsalzen des Tpms-Liganden zeigt das Thalliumsalz 1 keine signifikante Signalverschiebung. Dies deutet darauf hin, daß 1 in Wasser, genau wie die Alkalimetall-Tpms-Komplexe vollständig dissoziiert vorliegt.^[10a] Dies ist ein auffälliger Unterschied zu den analogen Tp-Komplexen, da hier die Alkalimetall-Tp-Komplexe als Salze vorliegen, wohingegen [TITp] eine Komplexverbindung ist.^[13]

Im IR-Spektrum von 1 sind lediglich die 4 Banden der Sulfonatgruppe interessant, da hier vielleicht ähnlich wie bei der B – H-Schwingung von Tp-Liganden Rückschlüsse auf die Koordination möglich sind. Die Banden sind jedoch wenig charakteristisch und befinden sich im Fingerprintbereich, so daß hier keine Aussage über die Koordination gemacht werden kann. Im FAB-Massenspektrum tritt der $[M + H]^+$ Peak bei m/z = 499 in kleiner Intensität auf.

2. TpmsRh(I)-Carbonylkomplexe

2.1. Einleitung

Rhodium-Carbonylverbindungen nehmen in der Entwicklung von katalytisch aktiven Substanzen eine besondere Rolle ein. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich der CO-Ligand relativ leicht thermisch oder photochemisch abstrahieren läßt, wodurch eine reaktive Spezies entsteht, die in der Lage ist, andere Verbindungen zu addieren und auf diese Weise einen katalytischen Kreislauf zu starten.

Darüber hinaus bietet das [Rh(CO)₂]⁺-Fragment mit den IR-Valenzschwingungen des Kohlenmonoxids eine gute Sonde, um die Donorfähigkeit des Tpms-Liganden abzuschätzen. Dies ist für die Einordnung des Tpms in den Zusammenhang anderer Liganden von besonderer Wichtigkeit.

Aus diesen Gründen wurde auf die Darstellung des [TpmsRh(CO)₂] ein besonderer Wert gelegt. In der Tp-Chemie ist das [Tp*Rh(CO)₂] seit langer Zeit bekannt^[14] und wurde sowohl in der Hydroformylierung,^[15] als auch in der C – H-Aktivierung erfolgreich eingesetzt.^[16] Im Gegensatz dazu konnte der [TpRh(CO)₂] Komplex aufgrund der Bildung von unlöslichem [TpRh(μ -CO)₃RhTp] nie in reiner Form dargestellt werden.^[9]

2.2. Ergebnisse und Diskussion

[TpmsRh(CO)₂] (2a) wird aus [{Rh(CO)₂Cl}₂] und dem Thalliumsalz 1 in thf bei Raumtemperatur in hoher Ausbeute erhalten. Lösungen von 2a in thf sind jedoch instabil und bilden bereits nach kurzer Zeit einen hellgelben Niederschlag, der in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist. Dieser unlösliche Niederschlag wurde mittels IR-Spektroskopie als [TpmsRh(μ - CO)₃RhTpms] (2b) identifiziert. Die charakteristische asymmetrische μ -CO-Streckschwingung liegt bei $\tilde{v} = 1860$ cm⁻¹. Die analoge Tp-Verbindung hat eine CO Streckschwingung bei $\tilde{v} = 1845$ cm⁻¹.^[9c] Hier zeigt sich bereits, daß Tpms ein schwächerer Donor als Tp ist. Doch entgegen dem Tp-Komplex, kann bei 2a die Bildung des zweikernigen Komplexes 2b dadurch verhindert werden, daß Lösungen von 2a in thf unter einem Kohlenmonoxiddruck von mindestens drei bis vier bar aufbewahrt werden. Unter diesen Bedingungen ist es sogar möglich, mittels diffusionskontrollierter Kristallisation aus thf/Pentan Einkristalle von 2a zu erhalten.

2a ist in polaren organischen Lösungsmitteln wie thf und Aceton gut, in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol oder Methylenchlorid nur schlecht löslich. Auch bei den polaren Lösungsmitteln ist jedoch auffällig, daß die Bildungsgeschwindigkeit von 2b stark von der Konzentration von 2a in dem Lösungsmittel abhängt. So sind bei Konzentrationen um 1 g/l in thf bereits nach einer halben Stunde Spuren von 2b erkennbar, wenn die Lösung unter Stickstoff aufbewahrt wird. Bei Aufbewahrung unter drei bis vier bar Kohlenmonoxid entsteht selbst nach 4 Wochen noch kein Niederschlag. Bei Konzentrationen von mehr als 2 g/l kann die Bildung von 2b nur durch einen höheren Kohlenmonoxiddruck verhindert werden. Um 2a aus 2b zurückzugewinnen sind 40 bar Kohlenmonoxid, Temperaturen über 80 °C und Rühren über Nacht erforderlich.

Tpms kann, genau wie die Tris(pyrazolyl)borate, zwei- oder dreizähnig koordinieren, wodurch mit dem Rh(I) d⁸-Metallzentrum 16- bzw. 18-Elektronenkomplexe erzeugt werden. Im ¹H- NMR Spektrum von **2a** zeigt sich, daß bei Raumtemperatur alle drei Pyrazolylringe äquivalent sind. Dies weist entweder auf eine fluktuierende dreizähnige Geometrie, oder auf eine zweizähnige Geometrie mit schnellem Austausch (auf der NMR-Zeitskala) hin. Beide Modelle werden auch in der Tp-Chemie diskutiert.^[17]

VT-NMR Messungen zeigen, daß sich für die Pyrazolyl-Protonen, welche bei 298K einen Signal-Habitus für einen C_{3v} -symmetrischen Komplex zeigen, bei 203K eine Symmetrieer-

niedrigung nach C_s ergibt. Die Banden der v_(CO) Streckschwingungen (sym. und asym.) liegen in KBr bei $\tilde{v} = 2091$, 2032, und 2023 cm⁻¹ und in thf bei $\tilde{v} = 2098$, 2090, 2036, und 2024 cm⁻¹. Sie befinden sich damit in einem Bereich, der für Rh(I)-Komplexe mit der Koordinationszahl 4 charakteristisch ist.^[17] Darüber hinaus zeigt das Vorhandensein von vier Banden, daß zwei verschiedene Isomere (A und B), in denen Tpms jeweils zweizähnig koordiniert, vorhanden sind.



Abbildung 2: Drei mögliche Isomere von [TpmsRh(CO)₂] (2a)

Obwohl das Isomer C nicht im IR-Spektrum beobachtet werden konnte, ist es mit großer Wahrscheinlichkeit das Intermediat bei dem dynamischen Austausch, der im NMR-Spektrum beobachtet wird. Dafür spricht, daß der Ligandenaustausch in quadratisch planaren Komplexen über einen assoziativen Mechanismus mit fünffach koordinierten Übergangszuständen läuft.^[18]

Die Donorfähigkeit eines Liganden kann durch die Bandenlage der CO Streckschwingung des Kohlenmonoxids in *trans*-Position abgeschätzt werden. In der Tabelle 1 wird daher **2a** mit analogen Tp'-Komplexen verglichen. Es zeigt sich, daß die Komplexe [Tp*Rh(CO)₂],^[17] [Tp^{Ph,Me}Rh(CO)₂],^[19] und [Tp^{CF3,Me}Rh(CO)₂],^[20] Banden aufweisen, die im Vergleich zu **2a** in Richtung niedriger Energien verschoben sind. Diese Tp'-Liganden sind also bessere Donoren, als der Tpms-Ligand. Einzig der hochfluorierte Tp^{CF3,CF3} Ligand, der dazu dienen sollte, hochfluorierte Cyclopentadienylliganden zu simulieren,^[21] ist ein noch etwas schwächerer Donor als Tpms. Damit liegen die Donoreigenschaften des Tpms zwischen denen von Tp^{CF3,Me} und Tp^{CF3,CF3} in analogen Rh(I)-Komplexen.

Komplex	V _{sym}	Vasym
$[TpmsRh(CO)_2] (2a)$	2091	2023
		2032
$[Tp^{Ph,Me}Rh(CO)_2]^{[19]}$	2074	2003
$[Tp^{CF3,Me}Rh(CO)_2]^{[20]}$	2082	2016
		2001
$[Tp^{CF3, CF3}Rh(CO)_2]^{[20]}$	2096	2038
$[Tp*Rh(CO)_2]^{[17]}$	2052	1972

Tabelle 1: CO-Streckschwingungen (in KBr) von 2a und analogen Tp'-Komplexen

2.3. Kristallstruktur von [TpmsRh(CO)₂] (2a)

Kristalle von **2a**, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen, werden durch diffusionskontrollierte Kristallisation aus thf/Pentan erhalten. Die Mutterlösung wird dabei während der gesamten Kristallisation unter Kohlenmonoxiddruck gehalten, um die Bildung von **2b** zu verhindern. **2a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit 2 Molekülen **2a** und einem Molekül thf pro Elementarzelle. Der ZORTEP-Plot in Abbildung 3 zeigt einen der Rhodiumkomplexe. Die wichtigsten atomaren Abstände und Winkel sind in Tabelle 2 aufgeführt.



Abbildung 3: ZORTEP-Plot von [TpmsRh(CO)₂] (2a) (50% Wahrscheinlichkeit)

Rh(1) - C(12)	1.851(3)	C(12) - Rh(1) - O(3)	105.43(11)
Rh(1) - C(11)	1.852(3)	C(11) - Rh(1) - O(3)	111.83(11)
Rh(1) - N(1)	2.060(2)	N(1) - Rh(1) - O(3)	71.19(7)
Rh(1) - N(3)	2.068(2)	N(3) - Rh(1) - O(3)	75.23(7)
Rh(1) - O(3)	2.8941(18)	O(3) - S(1) - C(10)	102.88(11)
S(1) - C(10)	1.882(3)	S(1) - O(3) - Rh(1)	120.91(10)
O(4) – C(11)	1.137(4)	N(2) - N(1) - Rh(1)	125.11(16)
O(5) - C(12)	1.132(4)	N(1) - N(2) - C(10)	122.5(2)
		N(4) - N(3) - Rh(1)	125.87(15)
C(12) - Rh(1) - C(11)	87.45(14)	N(3) - N(4) - C(10)	123.44(19)
C(12) - Rh(1) - N(1)	94.10(12)	N(6) - N(5) - C(10)	117.98(19)
C(11) - Rh(1) - N(1)	176.13(11)	N(2) - C(10) - N(4)	111.8(2)
C(12) - Rh(1) - N(3)	179.14(11)	N(5) - C(10) - S(1)	111.00(16)
C(11) - Rh(1) - N(3)	91.79(11)	N(2) - C(10) - S(1)	110.08(16)
N(1) - Rh(1) - N(3)	86.63(8)	N(4) - C(10) - S(1)	108.99(17)

 Tabelle 2: Wichtige Atomabstände [Å] und Winkel [°] von [TpmsRh(CO)₂] (2a)

Das Rhodium-Atom befindet sich in einer leicht verzerrten planaren Umgebung. Der Winkel, der zwischen den Ebenen N(3) – Rh(1) – N(1) und C(11) – Rh(1) – C(12) aufgespannt wird, beträgt 3.0°. Das führt dazu, daß das Rhodium leicht zum Sauerstoff O(3) hin verschoben ist. Der Tpms-Ligand koordiniert mit zwei Pyrazolylringen. Der dritte Pyrazolylring zeigt vom Metall weg, wohingegen eines der Sauerstoff-Atome der Sulfonatgruppe auf das Rhodiumzentrum weist. Der Rh(1) – O(3)-Abstand ist jedoch mit 2.8941(18) Å größer als die Summe ihrer *van der Waals*-Radien, weshalb eine Bindung ausgeschlossen werden kann.

Verglichen mit den Strukturen der in Tabelle 3 aufgeführten Tp'-Komplexe, hat **2a** die kürzesten Rh – N-Abstände, was darauf zurückzuführen ist, daß **2a** den bei weitem geringsten sterischen Anspruch hat. Der *Bißwinkel* von **2a** ist in der gleichen Größenordnung, wie der von [{HTp*Rh(CO)₂}BF₄] und [Tp^{Ph,Me}Rh(CO)₂], aber signifikant größer, als der von [Tp^{CF₃,Me}Rh(CO)₂].

Tabelle 3: Die wichtigsten Abstände (Å) und Winkel (°) von 2a und analogen Tp'-Komplexen

Verbindung	Rh – N	Rh – C	C – O	N - Rh - N
$[TpmsRh(CO)_2]$ (2a)	2.060(2)	1.851(3)	1.137(4)	86.63(8)
	2.068(2)	1.852(3)	1.132(4)	
$[{HTp*Rh(CO)_2}BF_4]^{[22]}$	2.070(4)	1.848(5)	1.127 ^[23]	86.5(1)
	2.093(4)	1.867(6)	1.097 ^[23]	
$[Tp^{Ph,Me}Rh(CO)_2]^{[19]}$	2.098(2)	1.851(3)	1.124(4)	86.79(10)
	2.102(2)	1.851(3)	1.134(4)	
$[Tp^{CF3,Me}Rh(CO)_2]^{[20]}$	2.114(5)	1.824(7)	1.147 ^[23]	82.7(2)
	2.116(4)	1.832(9)	1.145 ^[23]	

3. TpmsRh(I)-Dienkomplexe

3.1. Einleitung

Organometallische Rhodium-Verbindungen mit koordinierten Dienen sind wichtige *Precursor* für katalytisch aktive Rh(I)-Spezies. Die Bindung zwischen Rhodium und der C = C Doppelbindung ist so schwach, daß sie leicht durch andere Liganden oder Lösungsmittel-Molekülen verdrängt werden kann, wodurch eine reaktive Spezies entsteht.

In der Tp'-Chemie zeigte sich jedoch bereits, daß koordiniertes Ethylen z.B. in [Tp*Rh(en)₂] so reaktiv ist, daß es intramolekular weiterreagiert.^[24] Die entsprechenden Dienkomplexe sind deutlich weniger reaktiv, weshalb sich analoge Tpms-Komplexe gut als *Precursor* für Kataly-satoren eignen könnten.

3.2. Ergebnisse und Diskussion

Das Thalliumsalz 1 reagiert bei Raumtemperatur in Methylenchlorid über Nacht mit $[{Rh(cod)Cl}_2]$ und $[{Rh(nbd)Cl}_2]$ quantitativ. Die entsprechenden Produkte [TpmsRh(cod)] (3) und [TpmsRh(nbd)] (4) sind in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich. Es fällt auf, daß 3 und 4 sich im Gegensatz zu 2a auch in deutlich unpolareren Lösungsmitteln wie Toluol und Methylenchlorid noch gut lösen, wohingegen die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie Aceton wesentlich schlechter ist. Allgemein haben 3 und 4 jedoch eine im Vergleich zu 2a erhöhte Löslichkeit. Zudem sind Ihre Lösungen in jedem Lösungsmittel uneingeschränkt stabil, was die Handhabung sehr erleichtert. Bei Raumtemperatur zeigen beide Komplexe im ¹H-NMR einen Signalhabitus der Pyrazolyl-Protonen, wie er für einen C_{3v} -symmetrischen Komplex erwartet wird. Dies läßt auch hier wieder auf einen fluktuierenden KZ 5 oder einen KZ 4 Komplex mit schnellem Austausch der Pyrazolyl-Gruppen schließen. Im Gegensatz zu **2a** verändert sich dieser Spektrenhabitus auch bei tiefen Temperaturen bis 203 K nicht.

Mit Hilfe der Methylenprotonen des Cyclooctadiens ist erstmalig für den Tpms-Liganden eine Zuordnung der Pyrazolyl-Protonen mittels NOESY-Spektroskopie möglich. Die Peaks für die Protonen, die an den C⁵, C³ und C⁴ (vgl. Abbildung 1, Seite 2) Atomen des Pyrazolyls gebunden sind liegen demnach bei 8.50 ppm, 7.68 ppm und 6.55 ppm. Die entsprechenden Peaks für [TpRh(cod)] liegen bei 7.76 ppm, 7.58 ppm und 6.21 ppm (in der Literatur nicht vollständig zugeordnet).^[17]

Diese deutliche Tieffeldverschiebung für das Proton, das am C⁵ des Tpms gebunden ist, ist auf den entschirmenden Effekt der Sulfonat-Gruppe zurückzuführen. Durch ihren starken negativen induktiven Effekt werden die Pyrazolyle im Tpms also deutlich elektronenärmer, als die Pyrazolyle des Tp'-Liganden, in dem die BH-Gruppe durch ihren positiven induktiven Effekt elektronenschiebend wirkt.

Sowohl **3**, als auch **4** reagieren mit Kohlenmonoxid bereits unter milden Bedingungen quantitativ zu **2a** (Gleichung 2). Bei der Rückreaktion werden jedoch größere Mengen **2b** gebildet. Diese Reaktion zeigt jedoch, daß **3** und **4** beispielsweise unter Hydroformylierungsbedingungen geeignete *Precursor* zur Bildung des schwierig zu handhabenden [TpmsRh(CO)₂] **(2a)** darstellen.

$$[TpmsRh(LL)] \xrightarrow{3-4 \text{ bar CO}} [TpmsRh(CO)_2]$$
(2)

LL = 1,5-Cyclooctadien, Norbornadien

3.3. Röntgenstrukturanalyse von [TpmsRh(cod)] (3)

Einkristalle von **3** können mittels diffusionskontrollierter Kristallisation aus Methylenchlorid/Pentan erhalten werde. Der cod-Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Abbildung 4 zeigt eine ZORTEP-Ansicht von **3**. In der Tabelle 4 sind einige wichtige Atomabstände und Winkel angegeben.



Abbildung 4: ZORTEP-Ansicht von [TpmsRh(cod)] (3) (50% Wahrscheinlichkeit)

Das Rhodiumatom befindet sich in einer leicht verzerrten planaren Geometrie, wobei Tpms als zweizähniger Ligand fungiert. Der dritte Pyrazolylring ist koplanar zu der Ebene, die durch die Atome C(11) - Rh(1) - C(16) aufgespannt wird. Der Abstand zwischen dem Rhodium und dem nicht koordinierten Stickstoff N(6) liegt dabei mit 3.535 Å deutlich über der Summe der *van der Waals*-Radien. Die Atome N(1) und N(3) sowie die Punkte M(1) und M(2), welche jeweils mittig auf den Bindungen C(11) – C(12) und C(15) – C(16) liegen, weichen um weniger als 0.05 Å von der idealen Koordinationsebene ab. Das Rhodiumatom befindet sich im Rahmen der Fehlergrenze in dieser Ebene.

Im Vergleich mit den strukturell bekannten Komplexen $[Tp^{4Bo,3Me}Rh(cod)],^{[25]}$ $[Tp^{iPr,iPr}Rh(cod)],^{[26]} [Tp^{Ph}Rh(cod)],^{[27]}$ und $[B(pz)_4Rh(cod)]^{[28]}$ fällt auf, daß die Abstände der Rh – N und Rh – C Bindungen im Rahmen der Fehlergrenzen identisch sind. Der N – Rh – N Bißwinkel von **3** (85.46(7)°) gleicht dem von $[B(pz)_4Rh(cod)]$ (86.6(1)°) und $[Tp^{Ph}Rh(cod)]$ (84.56(24)°). Demgegenüber sind die Winkel von $[Tp^{iPr,iPr}Rh(cod)]$ (82.5(1)°) und $[Tp^{4Bo,3Me}Rh(cod)]$ (82.3(2)°), wahrscheinlich wegen des Hebeleffektes der sterisch anspruchsvollen Substituenten in 5 Position,^[6b] deutlich kleiner.

Rh(1) - N(1)	2.0895(18)	C(16) - Rh(1) - C(12)	90.01(10)
Rh(1) - N(3)	2.1025(18)	C(15) - Rh(1) - C(12)	81.17(10)
Rh(1) - C(11)	2.121(2)	N(2) - N(1) - Rh(1)	122.39(13)
Rh(1) - C(16)	2.125(2)	N(1) - N(2) - C(10)	119.44(16)
Rh(1) - C(15)	2.138(2)	N(4) - N(3) - Rh(1)	121.13(13)
Rh(1) - C(12)	2.140(2)	N(3) - N(4) - C(10)	118.90(16)
S(1) - C(10)	1.891(2)	N(6) - N(5) - C(10)	120.94(17)
N(2) – C(10)	1.450(3)	C(9) - N(5) - C(10)	126.22(18)
N(4) – C(10)	1.465(3)	N(2) - C(10) - N(5)	109.75(16)
N(5) – C(10)	1.454(3)	N(2) - C(10) - N(4)	109.94(16)
C(11) - C(12)	1.386(4)	N(5) - C(10) - N(4)	107.42(16)
C(15) – C(16)	1.386(4)	N(2) - C(10) - S(1)	110.83(14)
		N(5) - C(10) - S(1)	108.75(14)
N(1) - Rh(1) - N(3)	85.46(7)	N(4) - C(10) - S(1)	110.08(13)
N(1) - Rh(1) - C(11)	90.18(9)	C(12) - C(11) - C(18)	125.6(2)
N(3) - Rh(1) - C(11)	157.45(9)	C(12) - C(11) - Rh(1)	71.74(14)
N(1) - Rh(1) - C(16)	160.40(9)	C(18) - C(11) - Rh(1)	110.98(19)

Tabelle 4: Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°] von [TpmsRh(cod)] (3)

N(3) - Rh(1) - C(16)	95.07(9)	C(11) - C(12) - C(13)	122.5(2)
C(11) - Rh(1) - C(16)	81.82(11)	C(11) - C(12) - Rh(1)	70.30(14)
N(1) - Rh(1) - C(15)	161.64(9)	C(13) - C(12) - Rh(1)	113.73(17)
N(3) - Rh(1) - C(15)	93.86(8)	C(16) - C(15) - C(14)	125.8(2)
C(11) - Rh(1) - C(15)	97.06(10)	C(16) - C(15) - Rh(1)	70.51(14)
C(16) - Rh(1) - C(15)	37.95(11)	C(14) - C(15) - Rh(1)	110.13(18)
N(1) - Rh(1) - C(12)	94.64(8)	C(15) - C(16) - C(17)	124.2(2)
N(3) - Rh(1) - C(12)	164.47(9)	C(15) - C(16) - Rh(1)	71.54(14)
C(11) - Rh(1) - C(12)	37.95(11)	C(17) - C(16) - Rh(1)	112.98(19)

3.4. Kristallstruktur von [TpmsRh(nbd)] (4)

Einkristalle des Norbornadienkomplexes **4** werden mittels diffusionskontrollierter Kristallisation aus Methylenchlorid/Pentan erhalten. **4** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma. Die Abbildung 5 zeigt den ZORTEP-Plot, ausgesuchte Bindungsabstände und Winkel sind in Tabelle 5 angegeben.



Abbildung 5: ZORTEP-Plot von [TpmsRh(nbd)] (4) (50% Wahrscheinlichkeit)

Tabelle 5: Ausgewählte Abstände	(Å)	und Winkel (^o) vo	n []	pmsRh	(nbd)] ((4)
---------------------------------	-----	--------------	-------------------	------	-------	-------	-----	----	---

Rh(1) - N(3)	2.064(3)	C(8)a - Rh(1) - N(1)a	120.79(11)
Rh(1) - C(8)	2.065(3)	C(10) - Rh(1) - N(1)a	117.13(10)
Rh(1) - C(8)a	2.065(3)	C(10)a - Rh(1) - N(1)a	93.09(10)
Rh(1) - C(10)	2.151(3)	N(3) - Rh(1) - N(1)	82.45(9)
Rh(1) - C(10)a	2.151(3)	C(8) - Rh(1) - N(1)	120.79(11)
Rh(1) - N(1)a	2.218(2)	C(8)a - Rh(1) - N(1)	161.15(11)
Rh(1) - N(1)	2.218(2)	C(10) - Rh(1) - N(1)	93.09(10)
S(1) - C(7)	1.895(4)	C(10)a - Rh(1) - N(1)	117.13(10)
N(2) - C(7)	1.464(3)	N(1)a - Rh(1) - N(1)	77.98(11)
------------------------	------------	------------------------	------------
N(4) - C(7)	1.455(5)	N(2) - N(1) - Rh(1)	119.95(16)
C(7) – N(2)a	1.464(3)	N(1) - N(2) - C(7)	119.1(2)
C(8) - C(8)a	1.426(7)	N(4) - N(3) - Rh(1)	123.2(2)
C(10) – C(10)a	1.375(6)	N(3) - N(4) - C(7)	119.7(3)
		N(4) - C(7) - N(2)	110.08(19)
N(3) - Rh(1) - C(8)	97.57(12)	N(4) - C(7) - N(2)a	110.08(19)
N(3) - Rh(1) - C(8)a	97.57(12)	N(2) - C(7) - N(2)a	109.6(3)
C(8) - Rh(1) - C(8)a	40.40(19)	N(4) - C(7) - S(1)	109.2(2)
N(3) - Rh(1) - C(10)	158.69(9)	N(2) - C(7) - S(1)	108.94(17)
C(8) - Rh(1) - C(10)	66.80(12)	N(2)a - C(7) - S(1)	108.94(17)
C(8)a - Rh(1) - C(10)	80.02(12)	C(8)a - C(8) - C(9)	105.64(18)
N(3) - Rh(1) - C(10)a	158.69(9)	C(8)a - C(8) - Rh(1)	69.80(9)
C(8) - Rh(1) - C(10)a	80.02(12)	C(9) - C(8) - Rh(1)	99.27(19)
C(8)a - Rh(1) - C(10)a	66.80(12)	C(10)a - C(10) - C(9)	106.67(18)
C(10) - Rh(1) - C(10)a	37.26(17)	C(10)a - C(10) - Rh(1)	71.37(8)
N(3) - Rh(1) - N(1)a	82.45(9)	C(9) - C(10) - Rh(1)	95.80(18)
C(8) - Rh(1) - N(1)a	161.15(11)		

Entgegen den anderen strukturell bekannten TpmsRh(I)-Komplexen, hat 4 eine verzerrt trigonal bipyramidale Geometrie, in der Tpms als dreizähniger Ligand fungiert. Die Pyrazolyl-Arme des Tpms besetzten eine axiale und zwei äquatoriale Koordinationsstellen. Die Atome N(1), N(1a), Rh(1), C(8) und C(8a) liegen in der kaum verzerrten äquatorialen Ebene, während die Achse N(3) – Rh(1) – M(3)^[29] um 10.5° geknickt ist.

Damit ähnelt **4** strukturell den Komplexen [Tp^{Me}Rh(nbd)]^[17] und [Tp^{*i*Pr,*i*Pr}Rh(nbd)],^[26] in denen der Tp'-Ligand auch dreizähnig koordiniert. Im Gegensatz dazu haben die Komplexe [Tp^{Ph}Rh(nbd)]^[27] und [B(pz)₄Rh(nbd)]^[28] planare Geometrie.

Auch hier zeigt sich, daß die Rh – N-Abstände von **4** signifikant kürzer sind, als die der strukturell verwandten Tp'-Komplexe, was wieder auf den geringeren sterischen Anspruch des Tpms-Liganden zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu sind die Rh – C-Abstände, genau wie die C = C-Bindungslängen im Rahmen der Fehlergrenzen identisch. Bemerkenswerterweise ist die axiale Rh – N-Bindung in allen KZ 5 Komplexen deutlich kürzer, als die Rh – N-Abstände der äquatorial koordinierten Pyrazolylringe. Die Gründe für dieses Phänomen sind nicht klar, da normalerweise in trigonal bipyramidalen Komplexen axiale Bindungen länger als äquatoriale sind. Um diese Zusammenhänge zu verstehen, sind leider noch zu wenige trigonal bipyramidale Rhodium(I)-Komplexe bekannt.^[30] Insofern zeigt auch der Strukturkorrelationsansatz noch nicht, welche Rolle die trigonal bipyramidale Geometrie für den S_N2-Mechanismus in Rhodium(I)-Komplexen spielt.^[31]

Verbindung	Rh – N	Rh – C	C = C	N - Rh - N
[TpmsRh(nbd)] (4)	2.064(3)	2.065(3)	1.375(6)	77.98(11)
	2.218(2)	2.065(3)	1.426(7)	82.45(9)
	2.218(2)	2.151(3)		82.45(9)
		2.151(3)		
[Tp ^{Me} Rh(nbd)] ^[17]	2.147(7)	2.07(1)	1.37(3)	89.6(4)
	2.247(9)	2.09(1)	1.45(3)	82.2(3)
	2.25(1)	2.154(8)		82.4(4)
		2.16(1)		
$[Tp^{iPr,iPr}Rh(nbd)]^{[26]}$	2.146(4)	2.069(5)	1.364(6)	90.4(1)
	2.260(4)	2.074(5)	1.448(6)	82.5(1)
	2.273(4)	2.137(5)		81.5(1)
		2.149(4)		

 Tabelle 6: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Winkel (°) für 4 und trigonal bipyrami

 dale Tp'-Komplexe

4. TpmsRh(I)-Phosphankomplexe

4.1. Einleitung

Phosphane haben seit der Synthese des *Wilkinson*-Komplexes in der Rhodium-Chemie einen besonderen Stellenwert. Es gibt allerdings nur wenige Beispiele, in denen Phosphanliganden mit schwach donierenden tripodalen Liganden kombiniert wurden. Der Vorteil dieser Kombination kann darin bestehen, daß durch ein solches *push-pull* System sowohl hohe als auch niedrige Oxidationsstufen des Metalls stabilisiert werden. Das könnte sich wiederum positiv auf katalytische Anwendungen auswirken, da in einem Katalysezyklus sowohl Rh(I)- als auch Rh(III)-Spezies durchlaufen werden.

Daher wurde bei dem Bicarbonyl-Komplex **2a** ein Kohlenmonoxid durch Phosphane substituiert, die sich sowohl in ihrem sterischen Anspruch, als auch in ihrer Basizität und ihrem Löslichkeitsverhalten unterscheiden. Die Carbonylgruppe dient dabei als direkte Sonde für die Elektronendichte am Metall und erleichtert somit Aussagen über den elektronischen Einfluß des Phosphans.

4.2. Darstellung von [TpmsRh(CO)(PPh₃)] (5a), [TpmsRh(CO)(PMe₃)] (5b) und [TpmsRh(CO)(PCy₃)] (5c)

Alle Phosphankomplexe werden durch Zugabe des entsprechenden Phosphans zu einer thf-Lösung von **2a** erhalten. Das extrem basische Trimethylphosphan muß dabei langsam und in stöchiometrischen Mengen zugegeben werden, um eine Substitution des zweiten Carbonyls oder gar des tripodalen Liganden, wie es bei $[Tp*Rh(C_2H_4)_2]$ beobachtet wurde,^[32] zu verhindern. Die weniger basischen und ungleich größeren Tricyclohexyl- und Triphenylphosphane können im Gegensatz dazu im Überschuß zugegeben werden. In allen Fällen ist die Substitution des Carbonyls eine sehr schnelle Reaktion, so daß es nicht notwendig ist, unter Kohlenmonoxiddruck zu arbeiten, um die Bildung von **2b** zu verhindern. Die entsprechenden [TpmsRh(CO)(PR₃)] Komplexe können als hellgelbe Kristalle in hoher Ausbeute erhalten werden. Diese Kristalle beinhalten noch thf und lösen sich gut in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Bei Raumtemperatur zeigen alle [TpmsRh(CO)(PR₃)] Komplexe im ¹H-NMR einen Habitus, wie er für einen C_{3v} -symmetrischen Komplex zu erwarten ist, was auf einen auf der NMR-Zeitskala schnellen Austausch der Pyrazolyl-Einheiten hinweist. Durch VT-NMR Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß bei einer Temperatur von 203 K zwei Pyrazolyl-Gruppen von **5a** äquivalent werden. Die Intensitätsverteilung der Pyrazolyl-Protonensignale beträgt 2:1, was auf einen C_s-symmetrischen Komplex oder einen schnellen Austausch von lediglich zwei Pyrazolyl-Gruppen hinweist.

Tp'-Komplexen $[Tp*Rh(CO)(PPh_3)]^{[33]}$ Analoge Effekte wurden bei den (5e). $[Tp^{Ph,Me}Rh(CO)(PPh_3)]^{[19]}$ (5f) und $[Tp^*Rh(CO)(PMe_3)]^{[34]}$ (5g) beobachtet. Bei 5f und 5g wurde ein Austauschmechanismus angenommen, der über einen trigonal bipyramidalen Übergangszustand läuft. Die $\Delta G^{\#}$ Werte, die aus den Koaleszenztemperaturen abgeschätzt wurden, betrugen dabei 76.5 kJ/mol für den mit sterisch anspruchsvollen Liganden koordinierten Komplex **5**f^[19] und 63 kJ/mol für den mit sterisch weniger anspruchsvollen Liganden koordinierten Komplex 5g.^[34] Da der sterische Anspruch des Liganden bei 5a noch geringer ist, ist es verständlich, daß hier der $\Delta G^{\#}$ -Wert mit (46 ± 2 kJ/mol) deutlich kleiner ist. Der Austausch findet wahrscheinlich zwischen dem freien Stickstoff N(6) und dem zu PR3 transständigen N(1) statt, da der $\Delta G^{\#}$ -Wert von **5a** den Werten von **2a** (47 ± 2 kJ/mol) und **5b** (47 ± 2 kJ/mol) entspricht. Damit widerspricht diese Deutung der theoretischen Erklärung, da CO einen größeren Transeffekt als PR3 besitzt.^[18]

Der Triphenylphosphankomplex **5a** zeigt im ³¹P{¹H}-NMR ein Dublett bei $\delta = 44$ ppm (¹J_{RhP} = 158 Hz) und liegt damit im gleichen Bereich, wie **5e**, **5f** und [TpRh(CO)(PPh₃)].^[35]

Tabelle 7: ³¹P{¹H}-NMR und IR-Daten der Komplexe **5a-5c** im Vergleich mit ausgewählten Tp'-Komplexen

Komplex	$\delta {}^{31}P \{{}^{1}H\}$	1 J _{RhP}	$\widetilde{\mathbf{v}}$ co ^[i]
	(ppm)	(Hz)	(cm^{-1})
[TpmsRh(CO)(PPh ₃)] (5a)	44	158	1989
$[Tp*Rh(CO)(PPh_3)]^{[33]}$ (5e)	42.6	162	1978 ^[ii]
$[Tp^{Ph,Me}Rh(CO)(PPh_3)]^{[19]}$ (5f)	42.4	164	1983
$[TpRh(CO)(PPh_3)]^{[35]}$ (5h)	44	156	1978
[TpmsRh(CO)(PMe ₃)] (5b)	2.6	148	1990
$[Tp*Rh(CO)(PMe_3)]^{[34]}$ (5g)	6.1	145	1961 ^[ii]
[TpmsRh(CO)(PCy ₃)] (5c)	52	153	1978
[TpRh(CO)(PCy ₃)] ^[35] (5i)			1947
11			

^[1] KBr. - ^[11] CH₂Cl₂

Die CO-Streckschwingung liegt bei dem Tpms-Komplex **5a** bei deutlich höheren Energien als bei den Tp'-Komplexen **5e**, **5f** und **5h**. Hier wird deutlich, daß die elektronischen Eigenschaften des Tpms-Liganden sich trotz des koordinierten Phosphans immer noch stark auf die CO-Streckschwingung auswirken. Zugleich zeigt sich jedoch auch, daß die sterischen Eigenschaften der tripodalen Liganden nur einen geringen Einfluß auf die CO-Streckschwingung haben.

Ähnliche Tendenzen werden auch beobachtet, wenn man **5b** und **5c** mit ihren Tp'-Analoga **5g** und **5i** vergleicht

4.3. Röntgenstrukturanalyse von [TpmsRh(CO)(PPh₃)] (5a)

5a kristallisiert in Form hellgelber Nadeln in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$. Die Asymmetrische Einheit enthält je ein Molekül **5a** und thf. Tabelle 8 zeigt ausgewählte Bindungsabstände und Winkel. Der ZORTEP-Plot ist in Abbildung 6 dargestellt.



Abbildung 6: ZORTEP-Plot von [TpmsRh(CO)(PPh₃)] (5a) (50 % Wahrscheinlichkeit)

Rh(1) - C(11)	1.816(4)	C(12) - P(1) - C(18)	106.06(17)
Rh(1) - N(1)	2.093(3)	C(12) - P(1) - C(24)	103.28(17)
Rh(1) - N(3)	2.100(3)	C(18) - P(1) - C(24)	102.97(19)
Rh(1) - P(1)	2.2734(13)	C(12) - P(1) - Rh(1)	111.49(14)
P(1) - C(12)	1.825(4)	C(18) - P(1) - Rh(1)	115.07(12)
P(1) - C(18)	1.827(4)	C(24) - P(1) - Rh(1)	116.71(12)
P(1) - C(24)	1.828(4)	N(2) - N(1) - Rh(1)	122.9(2)
S(1) - C(10)	1.893(4)	N(1) - N(2) - C(10)	119.2(3)
O(4) - C(11)	1.148(5)	N(4) - N(3) - Rh(1)	122.7(3)
N(2) - C(10)	1.472(4)	N(3) - N(4) - C(10)	120.2(3)
N(4) - C(10)	1.440(5)	N(6) - N(5) - C(10)	119.8(3)
N(5) - C(10)	1.453(5)	C(9) - N(5) - C(10)	126.9(3)
		N(4) - C(10) - N(5)	109.3(3)
C(11) - Rh(1) - N(1)	92.24(14)	N(4) - C(10) - N(2)	110.5(3)
C(11) - Rh(1) - N(3)	172.68(14)	N(5) - C(10) - N(2)	108.2(3)
N(1) - Rh(1) - N(3)	84.09(12)	N(4) - C(10) - S(1)	111.0(2)
C(11) - Rh(1) - P(1)	87.20(12)	N(5) - C(10) - S(1)	109.1(2)
N(1) - Rh(1) - P(1)	174.21(9)	N(2) - C(10) - S(1)	108.7(2)
N(3) - Rh(1) - P(1)	97.09(9)	O(4) - C(11) - Rh(1)	176.3(3)

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Winkel (°) von [TpmsRh(CO)(PPh_3)]

(5a)

Das Rhodium befindet sich in einer leicht verzerrten planaren Koordinationsumgebung. Der Tpms-Ligand koordiniert mit zwei Pyrazolyl-Gruppen, während der nicht koordinierte Pyrazolylring sich über der Koordinationsebene befindet. Der Abstand zwischen dem Rh(1) und dem nicht koordinierten Stickstoff N(6) ist mit 3.513Å größer als die Summe ihrer *van der Waals*-Radien. Die unterschiedliche *Transeffekte* von Triphenylphosphan und dem Carbonylligand machen sich nicht in den Rhodium-Stickstoffabständen der *trans*-ständigen Pyrazolyle Rh(1) – N(3) (2.100(3)Å) und Rh(1) – N(1) (2.093(3)Å) bemerkbar.

4.4. Darstellung von K[TpmsRh(CO)(PPh₂PhSO₃)]·H₂O (5d)

Zur Synthese des wasserlöslichen Komplexes K[TpmsRh(CO)(PPh₂PhSO₃)]·H₂O (**5d**) wird eine thf-Lösung von **2a** mit einem Überschuß von PPh₂PhSO₃K·H₂O versetzt. Da es sich hierbei um eine langsame heterogene Reaktion handelt, muß die Reaktionsmischung unter einem Kohlenmonoxiddruck von drei bis vier bar gehalten werden, um die Bildung des zweikernigen Komplexes **2b** zu verhindern.

Der dabei entstehende Komplex **5d** ist in wasserhaltigem thf löslich und kann so von dem Überschuß an Phosphan abgetrennt werden. Durch Zugabe von Pentan fällt **5d** als gelbes Pulver an.

5d ist zwar sehr gut in Wasser löslich, zersetzt sich allerdings innerhalb von Minuten unter Bildung von kolloidalem Rhodium. Die Tatsache, daß sowohl das Phosphan, als auch das Tpms zu diesem Zeitpunkt noch nachweisbar sind, zeigt, daß die Zersetzung von **5d** nicht durch die Zersetzung der Liganden ausgelöst wird. Es ist eher davon auszugehen, daß das Rhodium durch die Hydroxidionen des Wassers angegriffen wird, wodurch Redoxreaktionen, die zur Zersetzung des Komplexes führen, ausgelöst werden.

Von dieser Annahme ausgehend wurde **5d** in stark verdünnten Säuren wie Phosphor- oder Schwefelsäure bei einem pH-Wert von 3 - 4 gelöst, wodurch die Zersetzung verhindern werden konnte. Obwohl Tpms auch in stärker saurer Lösung stabil ist, würde eine Verringerung des pH-Wertes zu einer Protonierung der Stickstoffe führen, wodurch der Tpms-Ligand das Rhodium nicht mehr koordinieren kann.

Im ¹H-NMR sind bei Raumtemperatur alle drei Pyrazolyl-Einheiten äquivalent. Obwohl von **5d** keine Einkristalle erhalten werden konnten, sind die NMR und IR-Daten von **5a** und **5d** nahezu identisch, was eine strukturelle Ähnlichkeit nahelegt.

5. C – H Aktivierung

5.1. Einleitung

Seit den ersten Berichten über C – H-Aktivierung von CHATT *et al.*^[36] gilt die intermolekulare Aktivierung von Aromaten und Kohlenwasserstoffen als eine der anspruchsvollsten Aufgaben der homogenen Katalyse.^[37] Nachdem BERGMANN *et al.* 1982 die erste Addition von Cyclohexan an ein [Cp*Rh(PMe₃)] Fragment gelang,^[38] wurden viele vergleichbare Systeme beispielsweise mit Tris(pyrazolyl)borat-Liganden (Tp, Tp*) entwickelt.^[39, 16, 40] Durch theoretische und spektroskopische Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß [Cp*M(CO)₂] Komplexe (M = Rh, Ir) aufgrund eines extrem kurzlebigen angeregten Zustandes eine sehr geringe Quantenausbeute für die photochemische C – H-Aktivierung haben.^[41] Demgegenüber erwies sich die Quantenausbeute bei analogen Tris(pyrazolyl)borat Komplexen als sehr hoch, was der intermediären Bildung von 16 Elektronen [Tp*Rh(CO)₂] Komplexen (mit Tp* als bidentatem Ligand) zugeschrieben wird.^[40b, 42]

Der Mechanismus ist jedoch in beiden Fällen vergleichbar. Zunächst wird thermisch oder photochemisch eine freie Koordinationsstelle geschaffen, die vom Substrat (meist dem Lösungsmittel) besetzt wird. In einem zweiten Schritt vollzieht sich dann die eigentliche Aktivierung durch oxidative Addition einer C – H-Bindung des Substrats zu Hydridoalkyl oder -aryl Verbindungen.



Abbildung 7: Mechanismus der C – H Aktivierung von Benzol mit [TpmsRh(CO)(PMe₃)] (5b)

Da die C – H-Aktivierung mit Tp*Rh(I)-Komplexen in hohen Ausbeuten abläuft, erscheint es lohnenswert, diese Reaktion auch an Tpms Rhodium Komplexen durchzuführen. Bei vergleichbar guter Quantenausbeute könnte die geringere Größe des tripodalen Liganden zusammen mit seinen schwach donierenden Eigenschaften die Reaktion positiv beeinflussen.

5.2. Ergebnisse und Diskussion

Lösungen von [TpmsRh(CO)₂] (**2a**), [TpmsRh(CO)(PPh₃)] (**5a**), [TpmsRh(CO)(PMe₃)] (**5b**) und [TpmsRh(CO)(PCy₃)] (**5c**) wurden in Benzol, Cyclohexan oder Benzol/thf Gemischen in einem Pyrex Schlenkrohr (Absorptionskante: $\lambda > 290$ nm) unter Stickstoffatmosphäre mit einer Hg-Mitteldrucklampe (125 W, $\lambda > 230$ nm) bei Raumtemperatur bestrahlt. Die Bestrahlungsdauer betrug dabei 50 Min. bis 8 Std.

2a wurde dabei in Benzol (in Suspension) und in einem thf/Benzol Gemisch (ca. 1:1 in Lösung) bestrahlt. In beiden Fällen konnte neben dem Edukt nur der zweikernige Komplex [TpmsRh(μ -CO)₃RhTpms] (**2b**) nachgewiesen werden. Die Bildung von **2b** ließ sich auch durch Aufpressen von Kohlenmonoxid unter diesen Bedingungen nicht verhindern. Hier zeigt sich, daß die Abstraktion von CO aus dem Komplex **2a** sowohl der Schlüsselschritt zur oxidativen Addition von Lösungsmittelmolekülen, als auch zur Bildung des zweikernigen Komplexes **2b** ist. Diese Nebenreaktion ist aufgrund der Schwerlöslichkeit des entstehenden Produktes thermodynamisch begünstigt, so daß eine C – H-Aktivierung mit dem Komplex **2a** nicht möglich ist.

Versuche zur C – H-Aktivierung von Benzol mit [TpmsRh(CO)(PPh₃)] (**5**a) zeigten, daß die Reaktion uneinheitlich verläuft. Neben der intermolekularen Aktivierung von Benzol ist hier die intramolekulare Aktivierung des Triphenylphosphans eine wichtige Nebenreaktion. Diese Reaktion wurde als "Cyclometallierung" z.B. für ein Derivat des *Vaska*-Komplexes [Ir(Cl)(CO)(PPh₃)₂] nachgewiesen.^[43] Versuche, eine cyclometallierte Spezies des Typs [TpmsRh(H)(C₆H₅)(PPh₂)] zu charakterisieren verliefen aufgrund des uneinheitlichen Verlaufs der Reaktion ergebnislos.

Eine solche intramolekulare C – H-Aktivierung kann bei [TpmsRh(CO)(PMe₃)] (**5b**) ausgeschlossen werden, da diese Reaktion zur Bildung eines thermodynamisch ungünstigen Rh – C – P-Dreirings führen würde. Werden Suspensionen von **5b** in Benzol bestrahlt, so entsteht das C – H-Aktivierungsprodukt [TpmsRh(H)(C₆H₅)(PMe₃)] (**6a**) nach ca. 60 Min. in hoher Ausbeute. Analoge Bestrahlungsversuche in Benzol-d₆ erfordern zur quantitativen Bildung von [TpmsRh(D)(C₆D₅)(PMe₃)] (**6b**) eine Reaktionszeit von ebenfalls ca. 60 Min. Wird die Reaktion in einem 1 : 1 Gemisch aus Benzol und Benzol-d₆ durchgeführt, so kann aus dem Verhältnis von **6a** zu **6b** der kinetische Isotopeneffekt bestimmt werden. Er berechnet sich in diesem Fall zu $k_H/k_D = 1.1$.

Der Effekt beruht im Wesentlichen auf der höheren Nullpunktsenergie und damit der geringeren Aktivierungsenergie, die zur Spaltung der C - H Bindung erforderlich ist, und läßt sich nach Gleichung 3 beschreiben.

$$\ln \frac{k_{C-D}}{k_{C-H}} = \frac{\hbar \sqrt{k_{f}}}{2k_{B}T} \left(\sqrt{\frac{1}{\mu_{C-D}}} - \sqrt{\frac{1}{\mu_{C-H}}} \right)$$
(3)

kGeschwindigkeitskoeffizient der Reaktion
$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$
Planck'sches Wirkungsquantum 6.62618 $\cdot 10^{-34}$ J·sk_fKraftkonstante [kg·s⁻²]k_BBoltzmannkonstante 1.38066 $\cdot 10^{-23}$ J·K⁻¹TTemperatur [K] $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ reduzierte Masse [kg]

Nach dieser Gleichung sollte eine C – H-Bindung bei Raumtemperatur etwa siebenmal schneller aufgebrochen werden, als eine C – D-Bindung. Da der Effekt bei der Verbindung **6a** und **6b** kaum zum Tragen kommt, ist der Bindungsbruch der C – H bzw. C – D-Bindung nur

wenig am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion beteiligt. Vergleichbare Verhältnisse wurden für analoge Cp*-Komplexe gefunden.^[41, 44]

Der Hydrido-Komplex **6a** kann mit chlorierten Kohlenwasserstoffen wie Tetrachlormethan quantitativ zum analogen Chloro-Komplex [TpmsRh(Cl)(C_6H_5)(PMe₃)] (**6c**) umgesetzt werden. Da dieser Komplex deutlich stabiler ist, konnte er beispielsweise aus Toluol analysenrein kristallisiert werden.

Versuche zur Aktivierung von Cyclohexan mit **5b** scheiterten aufgrund der Unlöslichkeit von **5b** in unpolaren Lösungsmitteln. Verwendet man das in unpolaren Lösungsmitteln besser lösliche [TpmsRh(CO)(PCy₃)] (**5c**), erhält man nach einigen Stunden Reaktionszeit neben dem Edukt nur uneinheitliche Produkte, die aus inter- und intramolekularen Aktivierungen stammen. Dieses Ergebnis zeigt jedoch, daß mit [TpmsRh(CO)(PR₃)] Komplexen auch eine C – H-Aktivierung von Alkanen prinzipiell möglich ist.

Der auffälligste Peak des ¹H-NMR Spektrums von **6a** ist das Signal des Hydrido-Liganden. Es tritt stark hochfeldverschoben bei δ = -16.30 ppm als Dublett vom Dublett auf. Die Kopplungen ¹J_{RhH} = 26.0 Hz und ²J_{PH} = 32.3 Hz konnten mit Hilfe eines ¹H{³¹P}-NMR Experimentes zugeordnet werden.

Die Signale für die Methyl-Protonen des Trimethylphosphans erfahren im Vergleich mit dem Edukt eine Hochfeldverschiebung von 0.8 ppm. Dies scheint zunächst ungewöhnlich, weil die höhere Ladung des Rhodiums einen entschirmenden Effekt vermuten ließe. Die Hochfeldverschiebung ist daher nur durch die räumliche Nähe zum am Rhodium koordinierten Phenylrest und dem daraus resultierenden Ringstromeffekt zu erklären.

Die Phenylprotonen bilden ein A₂B₂C-Spinsystem, welches als Multiplett bei 7.05 ppm, also gegenüber dem Benzol-Signal leicht hochfeldverschoben, auftritt.

Für die Signale der Protonen des Tpms-Liganden ergibt sich ein komplizierteres Spektrum, als für das Edukt. Im Gegensatz zu den fluktuierenden Rhodium(I)-Komplexen ist der Rhodium(III)-Komplex durch seine d⁶_{1s}-Konfiguration inert und damit auch auf der NMR-Zeitskala C₁-symmetrisch. Zudem ergeben sich im Gegensatz zu den Rhodium(I)-Komplexen Kopplungen zum Rhodium und ggf. zu *trans*-ständigen Liganden. Aus diesem Grund konnte eine vollständige Zuordnung der Signale und Kopplungen nur durch eine Kombination aus ¹H-NMR, ¹H{¹H}-NMR, ¹H{³¹P}-NMR, COSY und NOESY Spektroskopie erfolgen.

Aus den zweidimensionalen COSY und NOESY Spektren geht hervor, daß die drei Signalgruppen im Bereich 9.6 - 9.4, 7.1 - 6.9 und 5.7 - 5.3 ppm den 5, 3 und 4 Pyrazolyl-Protonen entsprechen. Die Signale weisen Aufspaltungen auf, die von teilweise sehr kleinen Kopplungen herrühren. Durch Entkoppeln des Hydrido-Ligands bzw. des Phosphors wurden die Signale von nur jeweils einem Satz von Pyrazolyl-Protonen verändert. Dies ist ein Beweis dafür, daß hier die *trans*-Kopplung zu ³¹P bzw. ¹H wegfällt, und somit eine Zuordnung möglich ist





Abbildung 8: Bereich der am C⁵ gebundenen Protonen



Abbildung 9: Bereich der am C³ gebundenen Protonen



Abbildung 10: Bereich der am C⁴ gebunden Protonen



Abbildung 11: Schematische Struktur des [TpmsRh(H)(C₆H₅)(PMe₃)] (6a) Moleküls

Im ¹H-NMR Spektrum der Verbindung **6b** sind die Signale für den Hydrido-Liganden und die Phenylprotonen nicht vorhanden. Während die Peaks für die Methylprotonen des Trimethylphosphans unverändert sind, entsprechen die Signale des Tpms-Liganden den Signallagen des ¹H{¹H}-NMR Spektrums von **6a**. Diese Übereinstimmung liegt darin begründet, daß die Kopplung zu einem Deuteriumkern im Vergleich zur Kopplung zu einem Wasserstoffkern etwa um den Faktor 6.5 geringer ist. Bei **6a** ist die Kopplung zu dem Hydrido-Liganden im Bereich < 0.6 Hz, was für **6b** Kopplungen < 0.1 Hz ergeben würde.

Im ²H-NMR Spektrum der Verbindung **6b** erkennt man neben dem zum Dublett vom Dublett aufgespaltenen Signal des Deuterido-Liganden bei -16.2 ppm nur das Signal des deuterierten Phenylrings, welcher ein Multiplett bei 7.1 ppm erzeugt. Die Kopplungen des Deuterido-Liganden zu Rhodium und Phosphor sind im Vergleich zu den entsprechenden Kopplungen bei der Verbindung **6a** um den Faktor 6.5 kleiner. Hier wirkt sich der Unterschied der gyromagnetischen Momente (Gleichung 4) aus.

$${}^{n} J_{XH} = \frac{5.5857}{0.8574} \cdot {}^{n} J_{XD}$$
(4)

In den ³¹P{¹H}-NMR Spektren der Verbindungen **6a** und **6b** ergibt sich ein Dublett bzw. ein Dubletts von Tripletts bei etwa 10 ppm. Die ¹J_{RhP}-Kopplung liegt dabei mit 145 Hz im gleichen Bereich wie beim Edukt **5b**. Bei **6b** ergibt sich eine erwartete ²J_{PD}-Kopplung von 5 Hz, die der im ²H-NMR gefundenen ²J_{PD}-Kopplung im Rahmen der Meßgenauigkeit entspricht.

Das ¹³C{¹H}-NMR Spektrum der Verbindung **6a** zeigt einen C₁-symmetrischen Liganden ohne jegliche Kohlenstoff-Rhodium-Kopplung. Die Zuordnung wurde aufbauend auf die Zuordnungen im ¹H-NMR Spektrum mittels eines C-H-COSY Spektrums durchgeführt. Auffallend ist hier lediglich, daß der Methin-Kohlenstoff mit 93.3 ppm kaum gegenüber den Methin-Kohlenstoffen der Rh(I)-Komplexen verschoben ist. Offenbar wirkt sich also weder die Oxidationsstufe des Metalls, noch die Haptizität des Liganden signifikant auf diese Verschiebung aus.

Im IR-Spektrum verschwindet im Laufe der Reaktion die charakteristische Carbonylbande des Edukts. An Ihre Stelle treten neue Banden, die von dem Phenyl- bzw. Hydrido-Liganden stammen. Eine Zuordnung dieser neuen Schwingungen gelingt im Vergleich der Spektren von **6a** und **6b**. Die Schwingung, an der Deuterium beteiligt ist, wird dabei gegenüber der entsprechenden Wasserstoffschwingung zu niedrigeren Energien verschoben. Die Verschiebung der Schwingungsfrequenz läßt sich mit Hilfe des Modells des harmonischen Oszillators (Gleichung 5) berechnen.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_f}{\mu}}$$
(5)

v Schwingungsfrequenz des Oszillators

Dabei verändert sich die reduzierte Masse für das Beispiel Rh – H und Rh – D wie in Gleichung 6 beschrieben.

$$\frac{\mu_{\rm Rh-H}}{\mu_{\rm Rh-D}} = \frac{\frac{1 \cdot 103}{1 + 103}}{\frac{2 \cdot 103}{2 + 103}} \approx 0.5$$
(6)

Daraus ergibt sich eine Verschiebung zu niedrigeren Energien, die in der Größenordnung von $\sqrt{2} = 1.41$ liegt. Im Realfall kann diese Verschiebung aufgrund der Anharmonizität des Systems geringfügig kleiner sein als es mit diesem einfachen Modell berechnet werden kann.

Für die C – H bzw. C – D-Streckschwingung des koordinierten Phenylrestes ergibt sich eine Verschiebung zu niedrigeren Energien von 1.35. Die als spektroskopische Sonde verwendbare Rh – H Schwingung tritt bei 2085 cm⁻¹ als Schwingung mittlerer Intensität auf. Die Entsprechende Rh – D-Schwingung liegt im Fingerprintbereich bei 1500 cm⁻¹, was einer Verschiebung von 1.39 entspricht.

In den FAB Massenspektren der Komplexe **6a** und **6b** erscheinen $[M - 1]^+$ bzw. $[M - 2]^+$ als Peaks höchster Masse. Hier wird deutlich, daß der Hydrido- bzw. der Deuterido-Ligand unter FAB-Bedingungen abgespalten wird.

6. Carbonylierung

6.1. Einleitung

Die selektive katalytische Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen gilt seit der Entdekkung der C – H-Aktivierung als eines der wichtigsten Ziele in der metallorganischen Katalyse.^[37] Ein wichtiges Anwendungsgebiet ist die direkte Darstellung von Aldehyden durch Carbonylierung. Ein solches Verfahren könnte die bisher verwendete technische Route über das Cracken, die Oligomerisierung und Hydroformylierung entscheidend verkürzen. Die Carbonylierung von Benzol zu Benzaldehyd wurde erstmals von EISENBERG *et al.* mit modifizierten *Wilkinson*-Katalysatoren durchgeführt.^[45] Diese Reaktion erreichte aufgrund von intramolekularer C – H-Aktivierung des Triphenylphosphans nur leicht überstöchiometrische Ausbeuten. Die ersten katalytischen Carbonylierungen wurden von TANAKA *et al.* mit dem *Vaska*-analogen [Rh(Cl)(CO)(PMe₃)₂] Komplex durchgeführt. Mit diesem Katalysator konnten auch Alkane wie n-Pentan carbonyliert werden.^[46] Theoretische und spektroskopische Untersuchungen zeigten, daß die Carbonylierung von Alkanen über einen radikalischen Mechanismus läuft, wohingegen Benzol nicht-radikalisch carbonyliert wird. Der von GOLDMAN *et al.* vorgeschlagene Mechanismus beinhaltet Rh(I) und Rh(III)-Spezies, die vier-, fünf- und sechsfach koordiniert vorliegen (Abbildung 12).^[47]

Rhodium Carbonylkomplexe mit Liganden wie Tp*, Cp und Cp* ermöglichten bislang zwar eine C – H-Aktivierung, jedoch keine katalytische Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen und Aromaten. GRAHAM *et al.* konnten mit einem [Tp*Rh(CO)(C₂H₄)] Komplex lediglich eine stöchiometrische Carbonylierung erreichen.^[40a] Versuche mit [TpmsRh(CO)(PMe₃)] (**5b**) scheinen jedoch lohnenswert, da dieser Komplex über ein *Push-Pull* System aus stark und schwach donierenden Liganden verfügt, welches die Stabilisierung von Rhodium in hohen und niedrigen Oxidationsstufen ermöglicht. Darüber hinaus muß bei dem stabilen und photochemisch indifferenten Tpms-Liganden aufgrund der sterischen Gegebenheiten keine "Selbstaktivierung" befürchtet werden.



Abbildung 12: Von GOLDMAN *et al.* vorgeschlagener Mechanismus für die Carbonylierung von Benzol mit [Rh(Cl)(CO)(PMe₃)₂] als Katalysator

6.2. Ergebnisse und Diskussion

In einem Standardversuch wird eine Suspension von [TpmsRh(CO)(PMe₃)] (**5b**) in Benzol in einem Pyrex Schlenkrohr (Absorptionskante: $\lambda > 290$ nm) mit Teflonverschlüssen unter einem Kohlenmonoxiddruck von drei bis vier bar mit einer Hg-Mitteldrucklampe (125 W, $\lambda >$ 230 nm) bei Raumtemperatur bestrahlt. Die Bestrahlungsdauer wurde zwischen einer und 24 Std. variiert.

Die Carbonylierung startet ohne eine signifikante Induktionsperiode (Abbildung 13). Dies zeigt, daß der primäre Photoprozess unter katalytischen Bedingungen sehr rasch verläuft. Die anfängliche *turnover frequency* (TOF) liegt mit 3 h⁻¹ im gleichen Bereich wie die des *Vaska*analogen [Rh(Cl)(CO)(PMe₃)₂] Komplexes.^[46b] Im Vergleich dazu erzeugt der analoge [Tp*Rh(CO)(PMe₃)] Komplex in fünf Stunden nur unterstöchiometrische Mengen Benzaldehyd.



Abbildung 13: Zeitlicher Verlauf der Carbonylierung mit [TpmsRh(CO)(PMe₃)] **(5b)** als Katalysator

Nach 24 Stunden erreicht das Tpms-System bei TON = 20 einen Sättigungsbereich. Zu diesem Zeitpunkt befinden sich nur noch geringe Mengen katalytisch aktiver Hydrido-Spezies in dem Reaktionsgemisch. Gleichzeitig bekommen photochemische Reaktionen, die zur Zersetzung von Benzaldehyd führen, einen größeren Stellenwert. Diese Entwicklung wurde auch bei Katalysen mit dem Komplex [Rh(Cl)(CO)(PMe₃)₂] beobachtet.^[46d]

6.3. Mechanismus und Intermediate

Bereits nach einer kurzen Zeit kann das Benzol-Aktivierungsprodukt $[TpmsRh(H)(C_6H_5)(PMe_3)]$ (6a) und das Kohlenmonoxid-Einschubprodukt [TpmsRh(H)(COC₆H₅)(PMe₃)] (7) aus dem Reaktionsgemisch NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Am charakteristischsten ist wieder das Signal des Hydrides, welches im ¹H-NMR Spektrum bei -14.88 ppm als Dublett vom Dublett erscheint. Die zu 6a vergleichbare Hochfeldverschiebung, sowie die fast identischen Kopplungskonstanten lassen auf die strukturelle Ähnlichkeit von 6a und 7 schließen.

Das Massenspektrum des Reaktionsgemisches zeigt den charakteristischen $[M - 1]^+$ Peak, der wie bei den Verbindungen **6a** und **6b** darauf hinweist, daß unter FAB-Bedingungen der Hydrido-Ligand abgespalten wird. Damit kann die Existenz des CO-Einschubproduktes **7** als erwiesen gelten, obwohl es nicht möglich war, **7** aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren und vollständig zu charakterisieren.

Auf dieser Grundlage erscheint der in Abbildung 14 dargestellte Mechanismus für die katalytische Carbonylierung von Benzol wahrscheinlich.



Abbildung 14: Postulierter Mechanismus für die katalytische Carbonylierung von Benzol mit [TpmsRh(CO)(PMe₃)] **(5b)**

Danach wird durch Belichtung des Katalysator-*Precursors* **5b** der Carbonyl-Ligand abgespalten, und es kommt zur Bildung eines koordinativ ungesättigten 14 Elektronenkomplexes, der seinerseits Benzol addiert und so zu dem Hydridophenylkomplex **6a** reagiert. An dieser Stelle kann ein assoziativer Mechanismus ausgeschlossen werden, da gezeigt werden konnte, daß **5b** ohne Belichtung nicht im Sinne einer oxidativen Addition reagiert. Im Gegensatz dazu ist beim *Vaska*-analogen Komplex [Rh(Cl)(CO)(PMe₃)₂] ein assoziativer Mechanismus wahrscheinlicher.^[47] Auch der nächste Reaktionsschritt, der zur Bildung des Kohlenmonoxid-Einschubproduktes **7** führt, erfolgt nur mit Belichtung. Wird nämlich der Hydridophenylkomplex **6a** ohne Belichtung unter Kohlenmonoxiddruck gerührt, entsteht lediglich [TpmsRh(CO)(PMe₃)] **(5b)** und es wird kein Benzaldehyd gefunden. Der Grund für dieses Verhalten liegt darin, daß **6a** ein koordinativ gesättigter Komplex ist, bei dem zunächst eine freie Koordinationsstelle geschaffen werden muß, um CO zu addieren. Dies geschieht vermutlich durch eine Verringerung der Haptizität des Tpms-Liganden, der erwiesenermaßen zwei- oder dreizähnig koordinieren kann.

¹H- und ³¹P{¹H}-NMR spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß **6a** und **7** während der gesamten Reaktionsdauer in einem Verhältnis von 3 : 1 vorliegen, während **5b** nur noch in Spuren zu finden ist. Hier zeigt sich, daß der Tpms-Ligand die Rhodium(III)-Intermediate auch bei Raumtemperatur in einem *Steady-State* stabilisiert. Im Gegensatz dazu zerfallen bei der Katalyse mit [Rh(Cl)(CO)(PMe₃)₂] alle Intermediate thermisch zum Edukt.^[48]

7. Hydroformylierung

7.1. Einleitung

Durch die Entwicklung des [Rh(Cl)(PPh₃)₃] Komplexes hat WILKINSON im Jahr 1966 die Grundlage dafür geschaffen,^[1b] daß Rhodium Phosphankomplexe die am weitesten verbreiteten Hydroformylierungskatalysatoren wurden.^[1c] Diese Komplexe wurden in der folgenden Zeit vor allem im Hinblick auf bessere Selektivität^[49] und Zweiphasenkatalyse^[50, 3c] optimiert. Phosphanfreie Rhodium-Katalysatoren sind vergleichsweise selten. Einer der ersten Berichte über Tp*-Liganden, die in der Rhodium(I) katalysierten Hydroformylierung Verwendung fanden, ist ein Patent von *British Petroleum*.^[15] Hydroformylierung mit Tp'Rh(I)-Komplexen wird zur Zeit von A. TRZECIAK *et al.* untersucht.^[35]

Der Tp-Ligand an sich hat jedoch einige Nachteile, die sich besonders auf seine Anwendbarkeit in der Hydroformylierungskatalyse auswirken können. Zum Einen ist der Tp-Ligand empfindlich gegenüber nukleophilen Angriffen^[6] und zersetzt sich auch mit reaktiven Verbindungen wie Lewissäuren.^[8b] Zum Anderen bildet der Komplex [TpRh(CO)₂] leicht das unlösliche [TpRh(µ-CO)₃RhTp],^[9] wodurch seine Anwendbarkeit in der Katalyse eingeschränkt wird.

Der neue Tpms-Ligand hat eine deutlich höhere Stabilität als der Tp-Ligand. Die Tendenz des [TpmsRh(CO)₂] Komplexes (2a), den unlöslichen [TpmsRh(µ-CO)₃RhTpms] Komplex (2b) zu bilden ist deutlich geringer, als bei dem analogen Tp-Komplex. Da auch die elektronischen und sterischen Verhältnisse am Rhodium-Zentrum leicht durch Umsetzung mit Phosphanen variiert werden können, scheinen Hydroformylierungsversuche mit TpmsRh(I)-Komplexen sinnvoll. Ein besonderes Augenmerk wurde auf die Einflüsse verschiedener Lösungsmittel, unterschiedlicher Phosphanliganden und der Temperatur gelegt.

7.2. Ergebnisse und Diskussion

Aufgrund der schlechten Handhabbarkeit des Bicarbonyls **2a** wird statt dessen der leicht zugängliche [TpmsRh(cod)] **(3)** Komplex eingesetzt, der unter Katalyse-Bedingungen leicht zu **2a** reagiert (Gleichung 2, Seite 16).

Untersuchungen ergaben, daß das freiwerdende cod keinen Einfluß auf die Katalyse hat und auch nach der Katalyse noch unverändert gefunden werden kann. Im Gegensatz zu dem Bicarbonyl-Komplex **2a** könnten die unkompliziert zu handhabenden Phosphankomplexe **5a-d** ohne besondere Vorbehandlung eingesetzt werden.

Bei der Hydroformylierung von 1-Hexen mit [TpmsRh(CO)₂] (2a) erhält man bei einer Temperatur von 60 °C in Aceton einen Umsatz von 58 %. Die Hydroformylierungsprodukte n-Heptanal und 2-Methylhexanal (iso-Heptanal) entstehen in einem Verhältnis n/i = 2.4. Vergleichbare Katalysatoren mit tripodalen Liganden erreichen zwar in derselben Zeit höhere Ausbeuten (Tabelle 9), erzeugen jedoch, obwohl Tpms einen deutlich kleineren Raumanspruch hat, geringere n/i-Verhältnisse. Das n/i-Verhältnis des [TpmsRh(CO)₂] Systems liegt sogar in derselben Größenordnung, wie das des mit sterisch anspruchsvollen Phosphanen substituierten *Wilkinson*-Katalysators.

Katalysator	Umsatz / %	TON	n/i-Verhältnis
[TpmsRh(CO) ₂] (2a)	25 ^[i]	250	2.5
[TpmsRh(CO) ₂] (2a)	58 ^[ii]	600	2.4
[TpmsRh(CO) ₂] (2a)	85 ^[iii]	850	2.4
$[L_{OMe}Rh(CO)_2]^{[51]}$	93 ^[iv]	900	1.2
$[Tp*Rh(CO)_2]^{[15]}$	98 ^[v]	4900	0.5
$[Rh(Cl)(PPh_3)_3]^{[1c]}$	100 ^[vi]	380	2.7

 Tabelle 9: Vergleich verschiedener Hydroformylierungskatalysatoren

^[i] 25 µmol Katalysator, 25 mmol 1-Hexen, 60 °C, 40 bar H₂/CO (1:1), 3 Std., Aceton.

^[ii] 25 µmol Katalysator, 25 mmol 1-Hexen, 60 °C, 40 bar H₂/CO (1:1), 16 Std., Aceton.

^[iii] 25 µmol Katalysator, 25 mmol 1-Hexen, 60 °C, 40 bar H₂/CO (1:1), 40 Std., Aceton.

^[iv] 25 µmol Katalysator, 25 mmol 1-Hexen, 60 °C, 40 bar H₂/CO (1:1), 18 Std., thf.

^[v] 120 µmol Katalysator, 0.6 mol 1-Hexen, 110 °C, 54 bar H₂/CO (1:1), 8 Std., Toluol.

^[vi] 72 µmol Katalysator, 27 mmol 1-Hexen, 70 °C, 100 bar H₂/CO (1:1), 16 Std., Benzol.

Die oben dargestellten Bedingungen für das Hydroformylierungs-System **2a** war Gegenstand weitreichender Untersuchungen, in denen die Abhängigkeit der Parameter Temperatur, Lösungsmittel und zusätzliche Phosphanliganden untersucht wurde:

7.3. Einfluß der Temperatur

Die Temperatur hat einen großen und unerwarteten Einfluß auf die Effektivität und die Selektivität des Katalysators (Abbildung 15). Wird die Reaktion bei Temperaturen unter 60 °C durchgeführt, bleibt der Umsatz unterhalb von 10 %. Der große Anteil an [TpmsRh(CO)₂] (2a), der nach der Reaktion gefunden werden kann, zeigt, daß wahrscheinlich nur ein kleiner Anteil des Katalysators wirklich aktiviert wurde, während der größte Teil inaktiv blieb. Auch hier zeigt sich wieder, daß eine hohe Energie erforderlich ist, um 2a zu decarbonylieren.



Abbildung 15: Produktverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei 60 °C erreicht das System einen Umsatz von etwa 60 %. Die Hauptprodukte sind hierbei die Hydroformylierungsprodukte n-Heptanal und iso-Heptanal, die in einem Isomerenverhältnis von n/i = 2.4 gebildet werden. Die Bildung des Hydrierungs- und Isomerisierungsproduktes spielt hier eine untergeordnete Rolle. Bei ansteigenden Temperaturen nimmt zwar der Gesamtumsatz zu, doch der Anteil der Hydroformylierungsprodukte wird geringer. Bei 100 °C fällt das Isomerenverhältnis auf n/i = 1.2 und ein weiteres Nebenprodukt (2-Ethylpentanal) wird gebildet. Nach 16 Stunden bei 100 °C zeigt das Auftreten bräunlicher Lösungen eine zunehmende Zersetzung des Katalysators an, obwohl **2a** immer noch nachgewiesen werden kann.

7.4. Einfluß des Lösungsmittels

Entgegen den ersten Phosphan- und TpRh(I)-Komplexen, die in der Hydroformylierung eingesetzt wurden, sind TpmsRh(I)-Komplexe in einem weiteren Bereich von polaren und protischen Lösungsmitteln löslich. Es ist nicht auszuschließen, daß diese koordinierenden Lösungsmittel auch koordinativ ungesättigte Intermediate stabilisieren. Polare, protische Lösungsmittel könnten auch dazu beitragen, durch Wasserstoffbrückenbildung die Donoreigenschaften des Tpms zu variieren. In jedem Fall hat auch das Lösungsmittel einen großen Einfluß auf die katalytische Aktivität und die Selektivität des [TpmsRh(CO)₂] (2a).



Abbildung 16: Einfluß des Lösungsmittels auf die katalytische Aktivität von [TpmsRh(CO)₂](2a)

Die Abbildung 16 macht deutlich, daß die Effizienz des Katalysators mit der Polarität des Lösungsmittels ansteigt. Lediglich in dem sehr polaren Acetonitril fällt die Effizienz des Katalysators deutlich ab. Dies geschieht dadurch, daß Acetonitril den Tpms Liganden verdrängt und so den Katalysator zerstört. Ein vergleichbarer Effekt wurde bei der Hydrierung von Olefinen mit dem *Wilkinson*-Katalysator beobachtet.^[1b]

Bei der Selektivität des Katalysators scheinen jedoch nicht nur die Polarität, sondern auch die spezifischen Eigenschaften des Lösungsmittels (Donorfähigkeit, Wassergehalt uvm.) eine Rolle zu spielen.

7.5. Einfluß zusätzlicher Phosphanliganden

Um den Einfluß weiterer Liganden auf die Katalyse zu überprüfen, wurden die Komplexe [TpmsRh(CO)(PR₃)] (PR₃ = PPh₃ (**5a**), PMe₃ (**5b**), PCy₃ (**5c**), PPh₂PhSO₃K (**5d**)) als Katalysatoren eingesetzt. Obwohl auf diese Weise sowohl der sterische Anspruch, die Elektronendichte am Komplex, wie auch die Löslichkeit variiert werden konnte, erzeugten alle Phosphankomplexe geringere Effizienzen (< 25 %) und teilweise auch geringere Selektivitäten als der Bicarbonylkomplex **2a**. Könnte dies darauf hindeuten, daß der Katalysator **2a** nach einem anderen Mechanismus reagiert? Dieser Frage wurde im weiteren nachgegangen.

7.6. Identifikation des Bisacyl-carbonyl-rhodium(III)-Intermediates

Nach Beendigung der Katalyse (bei den optimalen Bedingungen) zeigt die mittlerweile farblos gewordene Lösung an, daß ein Rhodium(III)-Komplex gebildet worden ist. IR-Untersuchungen zeigen, daß die Carbonylbanden des TpmsRh(CO)₂ (2a) verschwunden sind, wohingegen eine Bande, die für ein [TpmsRh(CO)] Fragment typisch ist, beobachtet werden kann. Dieses Fragment gehört zu dem [TpmsRh(CO)(COC₆H₁₃)₂] **(8)** Komplex, der das erste Beispiel eines durch einen dreizähnigen Stickstoffdonorliganden stabilisierten Bisacylcarbonyl-rhodium(III)-Komplexes ist.^[52, 53] Interessanterweise wurden analoge Bisacylcarbonyl-rhodium(III)-Komplexe des tripodalen Sauerstoffliganden L_{OMe} bei Hydroformylierungsexperimenten mit [$L_{OMe}Rh(CO)_2$] als Katalysator gebildet. Vergleichbare Bisacyl-Komplexe sind in der Literatur zu Hydroformylierungsreaktionen noch nie erwähnt worden. Ihre Rolle im Katalysekreislauf muß noch untersucht werden.

Verbindung	$\delta^{13}C \{^{1}H\} [ppm]$		$\widetilde{v}_{CO} \ [cm^{-1}]$	
	$(^{1}J_{RhP} [Hz])$		in KBr	
	СО	(CO)R	СО	(CO)R
$[TpmsRh(CO)(COC_6H_{13})_2]$ (8)	184.5	222.5	2078	1708
	(83)	(26)		1679
$[L_{OMe}Rh(CO)(COC_6H_{13})_2]$			2035	1709
				1687
[L _{OMe} Rh(CO)(COC ₂ H ₅) ₂]	185.4	226.3	2035	1709
	(103)	(31)		1687

 Tabelle 10:
 Vergleich der Bisacyl-carbonyl-rhodium(III)-Komplexe

Der Vergleich der IR- und ¹³C-NMR Daten (Tabelle 10) zeigt die strukturelle Ähnlichkeit der drei Bisacyl-carbonyl-rhodium(III)-Komplexe. Es läßt sich jedoch auch hier anhand der Unterschiede der v_{CO} -Schwingung des Kohlenmonoxid-Ligands erkennen, daß Tpms ein schwächerer Donor als L_{OMe} ist.

7.7. Mechanistische Überlegungen

Obwohl der größte Teil des Mechanismus noch untersucht werden muß, ist davon auszugehen, daß die Reaktion wahrscheinlich entsprechend dem dissoziativen *Wilkinson'schen* Mechanismus für rhodiumkatalysierte Hydroformylierung abläuft (Abbildung 17).^[1]

Der erste Schritt ist die Decarbonylierung des [TpmsRh(CO)₂] (2a). Dieser Schritt läuft nur bei Temperaturen oberhalb von 60 °C ab, was dadurch gezeigt werden konnte, daß mit TpmsRh(I)-Komplexen bei Raumtemperatur ohne Belichtung keine oxidativen Additionsreaktionen, wie beispielsweise die Addition von Methyliodid, durchgeführt werden können.

Der durch Decarbonylierung entstandene koordinativ ungesättigte 14 Elektronenkomplex ist so reaktiv, daß er Wasserstoff addieren kann und dabei den [HTpmsRh(H)(CO)] Komplex bildet. Obwohl es nicht gelang, diesen Komplex zu isolieren, ist seine Existenz wahrscheinlich. So sind bereits in der analogen Tp*-Chemie protonierte Rhodium(I)-Komplexe wie [{HTp*Rh(CO)₂}BF₄],^[22] bekannt. Der Komplex [HTpmsRh(H)(CO)] könnte analog zum Komplex [Rh(H)(CO)(PPh₃)₂] entstehen, der aus [Rh(Cl)(CO)(PPh₃)₂] durch Addition von Wasserstoff und anschließende Eliminierung von HCl gebildet wird.^[1c]



Abbildung 17: Postulierter Hydroformylierungsmechanismus mit [TpmsRh(CO)₂] (2a)

Entgegen den *Wilkinson*-Katalysatoren, bei denen HCl eliminiert wird, bevor die Katalyse startet, trägt der protonierte Tpms-Ligand das Wasserstoffatom, welches damit während der Katalyse immer nah am aktiven Zentrum bleibt. Dadurch könnte sich der Reaktionspfad ergeben, der die Bildung des [TpmsRh(CO)(COC₆H₁₃)₂] **(8)** Komplexes ermöglicht (Abbildung 18).



Abbildung 18: Postulierter Reaktionsweg zur Bildung von [TpmsRh(CO)(COC₆H₁₃)₂] (8)

In jedem Fall müßte dieser Reaktionsweg vollständig reversibel sein, da der Bisacyl-Carbonyl-Komplex 8 dieselbe Hydroformylierungsaktivität wie 2a zeigt. 8 ist das einzige rhodiumenthaltende Produkt, wenn die Reaktion bei Temperaturen zwischen 60 und 70 °C durchgeführt wird. Bei höheren Temperaturen kann nur der Bicarbonyl-Komplex 2a sowie der zweikernige Komplex 2b isoliert werden. Das liegt daran, daß 8 ein inerter d⁶_{1s}-Komplex ist, der nicht isoliert werden kann, wenn die Reaktion unter thermodynamischer Kontrolle läuft.

Dieser ungewöhnliche, reversible Reaktionspfad könnte der Grund dafür sein, daß bei der Hydroformylierung mit **2a** ein vergleichsweise großer Anteil an linearem Produkt gebildet wird, was sonst eine Domäne von Rhodium-Komplexen mit sterisch anspruchsvollen Liganden ist. Auf diese Weise könnte die Selektivität eines Katalysators erhöht werden, ohne durch sterisch anspruchsvolle Liganden die Reaktivität des Systems stark zu verringern.

C Schlußbetrachtung

Im ersten Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, daß das Thalliumsalz des neuen Tpms-Liganden ein guter *Precursor* zur Darstellung von Rhodium(I)-Komplexen ist. Die Sulfonatgruppe des Tpms-Liganden sorgt für eine vor allem in polaren Lösungsmitteln gute Löslichkeit. Dies ermöglichte die Darstellung des planaren Dicarbonylkomplexes [TpmsRh(CO)₂] (2a), welcher im Gegensatz zum analogen Tp-Komplex strukturell charakterisiert werden konnte.

Aus IR spektroskopischen Studien ging hervor, daß der Tpms-Ligand in Rhodium(I)-Carbonyl-Komplexen ein deutlich schwächerer Donor als der Tp-Ligand ist. Seine Donorstärke ist eher mit der des Tp^{CF3,CF3}-Ligands vergleichbar. Die Kristallstrukturen der Komplexe [TpmsRh(CO)₂] (**2a**) und [TpmsRh(nbd)] (**4**) zeigen, daß Tpms deutlich kürzere Rh – N-Abstände als sterisch anspruchsvollere Tp'-Liganden (Tp^{Me}, Tp^{CF3,Me}, Tp^{Ph,Me}, Tp^{iPr,iPr}) in analogen Komplexen ermöglicht.

Interessanterweise koordiniert Tpms bei dem Dienkomplex [TpmsRh(cod)] (3) zweizähnig, wohingegen er bei dem Dienkomplex [TpmsRh(nbd)] (4) als dreizähniger Ligand fungiert. Da TpRh(I)-Komplexe mit Koordinationszahl 5 sehr selten sind, liegen noch zu wenig Daten vor, um dieses Verhalten zu erklären. In der Tp-Chemie konnte bis jetzt nur bei dem Tp^{iPr,iPr}-Ligand gezeigt werden, daß dieser in Rhodium(I)-Komplexen sowohl zwei- als auch dreizähnig koordinieren kann.^[26] JONES hat herausgefunden, daß die Haptizität von Tp'-Liganden mit der Verschiebung im ¹¹B-NMR korreliert. Die entsprechende Sonde des Tpms-Liganden, also die Verschiebung des Methin-Kohlenstoffs im ¹³C-NMR, zeigt bei den strukturell charakterisierten Komplexen 3, 4 und 5a keine signifikante Veränderung. Da diese Daten offenbar nicht mit den im Feststoff gemessenen Strukturen korrelieren, können aufgrund dieser Sonde keine Aussagen über die Haptizität des Tpms-Liganden in Lösung gemacht werden. Im zweiten Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, daß der Komplex [TpmsRh(CO)(PMe₃)] (**5b**) auf photochemischem Wege in der Lage ist, Benzol zu aktivieren. Diese C – H-Aktivierung führt zur Bildung der Verbindung [TpmsRh(H)(C₆H₅)(PMe₃)] (**6a**), die das erste Beispiel eines TpmsRh(III)-Komplexes darstellt. Die analoge Reaktion in Benzol-d₆ führt zur Bildung von [TpmsRh(D)(C₆D₅)(PMe₃)] (**6b**). Der kinetische Isotopeneffekt für diese Reaktion wurde zu ($k_{\rm H}/k_{\rm D} = 1.1$) bestimmt und liegt damit im selben Bereich, wie der kinetische Isotopeneffekt, der für das [Cp*Rh(PMe₃)] Fragment gefunden wurde.^[44] Um den Komplex **6a** vollständig zu identifizieren, wurde er mit Tetrachlormethan umgesetzt, wodurch das kristallisierbare [TpmsRh(Cl)(C₆H₅)(PMe₃)] (**6c**) erhalten werden konnte.

Meines Wissens nach ist **5b** der einzige Komplex mit tripodalem Liganden, mit dem man katalytisch Benzol carbonylieren kann. Der geringe sterische Anspruch des Tpms und des Phosphans sorgen dafür, daß das Rhodium-Zentrum zugänglich bleibt und verhindern gleichzeitig eine intramolekulare C – H-Aktivierung. Aus diesem Grund ist es mit dem Tpms-System möglich, eine Effizienz zu erhalten, wie sie sonst nur mit dem *Vaska*-analogen Katalysator [Rh(Cl)(CO)(PMe₃)₂] erreicht werden konnte. Darüber hinaus verfügt **5b** über ein *Push-Pull* System, welches aus dem basischen Phosphan und dem schwach donierenden Tpms-Liganden, der zwei- oder dreizähnig koordinieren kann, besteht. Aufgrund dieser einzigartigen Kombination können sowohl planare Rhodium(I)- als auch oktaedrische Rhodium(III)-Komplexe stabilisiert werden. Dies ist der Hauptgrund, warum sowohl der Komplex **6a** sowie der Hydridobenzoyl-Komplex [TpmsRh(H)(COC₆H₅)(PMe₃)] **(4)** stabil genug ist, um in dem katalytisch aktiven Reaktionsgemisch identifiziert zu werden.

Im dritten Teil der Arbeit wurde die Hydroformylierung von 1-Hexen mit den in der Arbeit dargestellten Rhodium(I)-Komplexen als Katalysatoren untersucht. Der hydrolysestabile Tpms-Ligand ermöglichte dabei das Arbeiten in polaren und wasserhaltigen Lösungsmitteln wie Aceton. Obwohl der Tpms-Ligand einen sehr geringen sterischen Anspruch hat, fiel auf, daß bei der Verwendung von **2a** als Katalysator eine Selektivität für den linearen Aldehyd
gefunden werden konnte, wie sie sonst nur bei Komplexen mit sterisch anspruchsvollen Liganden, wie beispielsweise dem *Wilkinson*-Komplex, gefunden werden kann. Der Grund für dieses außergewöhnliche Verhalten scheint in der Bildung des neuen Komplexes [TpmsRh(CO)(COC₆H₁₃)₂] **(8)**, der aus der katalytisch aktiven Reaktionsmischung isoliert werden konnte, zu liegen. Die Bildung eines solchen Bisacylcarbonyl-Komplexes während der Hydroformylierung unter Verwendung von Rhodium-Komplexen mit monoanionischen tripodalen Liganden ist einzigartig.

D Syntheseschemata

1. Synthese des Liganden





2. Synthese der TpmsRh(I)-Komplexe

3. Synthese der TpmsRh(III)-Komplexe



E Experimenteller Teil

1. Allgemeines

1.1. Arbeitstechnik und Spektroskopie

Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders erwähnt, mit Hilfe der Schlenktechnik unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Arbeiten unter Kohlenmonoxiddruck von drei bis vier bar wurden in Glasapparaturen mit Teflonhähnen und -verschlüssen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standard-vorschriften^[54] getrocknet, gereinigt und mit Stickstoff gesättigt.

Für Mikrofiltrationen wurden Membranfilter (regenerierte Zellulose) der Firma Schleicher & Schuell mit einer Porenweite von 1 µm benutzt.

IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker Analytische Meßtechnik, Modell IFS 66 aufgenommen. Die Proben wurden als Lösung oder Reinsubstanz in NaCl-Küvetten, Schichtdicke 0.05 mm, sowie als KBr-Preßling vermessen. Folgende Abkürzungen wurden für Intensitätsangaben verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach und br = breit.

Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln unter Verwendung von 5 mm Glasröhrchen vermessen. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt nach der δ -Konvention in ppm; als Referenz diente der Peak des unvollständig deuterierten Lösungsmit-

61

tels,^[55] TMS oder Natrium-3-(trimethylsilyl)-1-propansulfonat (¹H-NMR, ¹³C{¹H}-NMR) sowie H₃PO₄ (85%-ig) extern (³¹P{¹H}-NMR).

Die Aufnahme der ¹H NMR, ²H NMR, ³¹P{¹H} NMR, ¹³C{¹H} NMR, COSY und NOESY Spektren erfolgte auf 500 bzw. 200 MHz-Geräten der Firma Bruker Analytische Meßtechnik, Typ DRX 200 oder DRX 500. Alle Kopplungskonstanten sind in Form ihrer Beträge angegeben. Sämtliche Messungen erfolgten bei Raumtemperatur, falls nicht anders angegeben. Zur Bezeichnung der Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett, br = breit.

Massenspektren wurden mit einem Gerät der Firma Varian, Modell MAT 311 A, bzw. einem Gerät der Firma Finnigan, Modell MAT 8200 aufgenommen. Die Angabe von m/z bezieht sich bei Isotopenmustern auf das Isotopomer mit der größten Häufigkeit. Die Zusammensetzung der angegebenen Ionen ist postuliert. Die Isotopenverteilungen wurden mit den berechneten^[56] Isotopenverteilungen der Fragmente verifiziert. Die GC-MS-Spektren wurden mit den kombinierten Geräten GC 5890 und MSD 5970 der Firma Hewlett Packard aufgenommen.

Die Bestimmung der Elementaranalysen erfolgte im Institut für pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mit einem Serie II CHN-Analysator 2400 der Firma Perkin Elmer, Bodenseewerk. Die gerätebedingte Meßgenauigkeit liegt bei ± 0.3 %.

Die GC-Untersuchungen erfolgten mit einem Gerät der Firma Hewlett-Packard, 5890 Serie II, ausgestattet mit dem Hewlett Packard Integrator HP 3394 und einem FID-Detektor. Säule: Ultra 2, Crosslinked 5 % Phenyl, 95 % Methylsilikon, 50 m × 0.2 m × 0.11 μ Filmdichte; Temperaturprogramm: 30-250 °C, 5 Min. iso, 5 °C/Min. Die Integration wurde mit entsprechenden Eichsubstanzen referenziert.

1.2. Chemikalien

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. Bei allen weiteren hier nicht aufgeführten Ausgangsverbindungen handelt es sich um Handelsprodukte.

Tris(pyrazolyl)methan,^[11] [LiTpms],^[10] [${Rh(CO)_2Cl}_2$]^[57] [${Rh(nbd)Cl}_2$]^[58] [${Rh(cod)Cl}_2$]^[59] P(C₆H₅)₂(p-C₆H₄-SO₃K)·H₂O^[60] [Tp*Rh(CO)₂]^[61] [Tp*Rh(CO)(PMe₃)]^[34]

2. Darstellung des tripodalen Liganden

2.1. Darstellung von Thallium(I) tris(pyrazol-1-yl)methansulfonat, [TITpms] (1)

Zu einer Lösung von Tris(pyrazolyl)methan (4.9 g, 23 mmol) in 100 ml thf wird bei – 78°C eine 1.6 M Lösung n-Butyl Lithium in Hexan (16 ml, 26 mmol) zugetropft. Die dabei entstehende Suspension wird eine Stunde gerührt, wobei die Temperatur auf 0 °C ansteigt. Nach erneutem Abkühlen auf – 78 °C wird Trimethylamin Schwefeltrioxid Komplex (4.2 g, 30 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird nun über Nacht gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Suspension wird mikrofiltriert und der feste Rückstand wird in einer Thalliumcarbonatlösung (7.1 g, 15 mmol in 150 ml Wasser) eine Stunde lang bei 60 bis 70 °C gerührt. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels wird der Rückstand vier Stunden mit technischem Ethanol in einem Soxhletextraktor extrahiert, um unpolare Nebenprodukte zu entfernen. Nach Umkristallisation des verbleibende Rückstands aus einem Liter technischem Methanol erhält man das analysenreine Produkt als farblose Kristalle.

Ausbeute: 6.9 g (60 %).

Eigenschaften: farblose schuppige Kristalle; gut löslich in Wasser; schlecht löslich in organischen Lösungsmitteln.

¹H NMR 200 MHz (D₂O):

δ = 6.56 (dd, ³J_{HH} = 2.7 Hz, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 3 H, Pyrazolyl C⁴ *H*), 7.65 (dd, ³J_{HH} = 2.7 Hz, ⁴J_{HH} = 0.6 Hz, 3 H, Pyrazolyl C^{3/5} *H*), 7.75 (dd, ³J_{HH} = 1.8 Hz, ⁴J_{HH} = 0.6 Hz, 3 H, Pyrazolyl C^{3/5} *H*). 64

¹³C {¹H} NMR 500 MHz (D₂O):

 δ = 98.7 (s, *C* – SO₃), 110.5 (s, Pyrazolyl *C*⁴), 135.2 (s, Pyrazolyl *C*^{3/5}), 145.4 (s, Pyrazolyl *C*^{3/5}).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3150 \text{ cm}^{-1}$, 3137 (w, C – H), 1522 (s, C = C), 1089, 1059, 1052, 1039 (s, S = O).

Massenspektrum (FAB⁺, NBA):

m/z (%) = 499 (1.3) [M + H]⁺.

Elementaranalyse:

 $M(C_{10}H_9N_6O_3STI) = 497.7 \text{ g/mol}$ gef.: C 24.04, H 1.80, N 16.87

ber.: C 24.00, H 1.81, N 16.79

3. Darstellung von TpmsRh(I)-Verbindungen

3.1. Darstellung von Dicarbonyl[tris(pyrazol-1-yl)methansulfonato]rhodium(I), [TpmsRh(CO)₂] (2a)

[{Rh(CO)₂Cl}₂] (78 mg, 0.20 mmol) und **1** (0.20 g, 0.40 mmol) werden in 200 ml thf suspendiert und unter einem Kohlenmonoxiddruck von drei bis vier bar über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem sich der TlCl Niederschlag abgesetzt hat, wird die überstehende Lösung mit einer Kanüle abgesaugt. Die klare hellgelbe Lösung enthält nur noch **2a** und kann direkt für weitere Synthesen verwendet werden.

Durch Diffusionskristallisation aus thf/Pentan unter Kohlenmonoxiddruck erhält man **2a** als hellgelbe Einkristalle.

Ausbeute: 0.19 g (100 %) (in Lösung).

Eigenschaften: hellgelbe rhombische Kristalle, die nach entfernen der Mutterlauge durch Lösungsmittelverlust schnell verwittern; gut löslich in polaren organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Pentan.

¹H NMR 200 MHz (Aceton-d₆):

δ = 6.73 (dd, ${}^{3}J_{HH} = 3.0$ Hz, ${}^{3}J_{HH} = 2.1$ Hz, 3 H, Pyrazolyl C⁴ *H*), 8.19 (d, ${}^{3}J_{HH} = 2.1$ Hz, 3 H, Pyrazolyl C^{3/5} *H*), 8.24 (d, ${}^{3}J_{HH} = 3.0$ Hz, 3 H, Pyrazolyl C^{3/5} *H*).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3169 \text{ cm}^{-1}$, 3152 (w, C – H), 1520 (s, C = C), 2091, 2032, 2023 (vs C = O) 1086, 1073, 1054, 1040 (s, S = O).

Massenspektrum (FAB⁺, NBA):

m/z (%) = 453 (5.6) [M + H]⁺.

Elementaranalyse:

 $M (C_{12}H_9N_6O_5RhS) = 452.2 \text{ g/mol} \text{ gef.: } C 32.13, H 2.20, N 18.49$ ber.: C 31.87, H 2.01, N 18.58

3.2. Darstellung von μ-Tricarbonylbis{[tris(pyrazol-1-yl)methansulfonato]rhodium(I)}, [TpmsRh(μ-CO)₃RhTpms] (2b)

2b bildet sich bereits nach kurzer Zeit, wenn thf Lösungen von **2a** ohne Kohlenmonoxiddruck belassen werden. Eine Lösung von **2a** in thf (45 mg, 0.10 mmol) wird durch Überleiten von Stickstoff langsam eingeengt. Dabei entsteht **2b** als amorphes hellgelbes Pulver, welches im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 44 mg (100 %).

Eigenschaften: Amorphes hellgelbes Pulver; unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln.

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3191 \text{ cm}^{-1}$, 3150, 3110 (m C – H), 1861 (vs C = O), 1522 (s C = C), 1081, 1068, 1051 (s S = O).

Elementaranalyse:

 $M (C_{23}H_{18}N_{12}O_{9}Rh_{2}S_{2}) = 876.4 \text{ g/mol} \qquad \text{gef.:} \quad C \ 31.82, \ \text{H} \ 2.42, \ \text{N} \ 18.82$ ber.: C \ 31.52, \ H \ 2.07, \ N \ 19.18

3.3. Darstellung von Cycloocta-1,5-dien[tris(pyrazol-1-yl)methansulfonato]rhodium(I), [TpmsRh(cod)] (3)

[{Rh(cod)Cl}₂] (99 mg, 0.20 mmol) und **1** (0.20 g, 0.40 mmol) werden in 50 ml Methylenchlorid suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das dabei entstehende TlCl wird durch Mikrofiltration entfernt. Das Produkt entsteht beim Einengen des Filtrats als analysenreines gelbes Pulver. Durch Diffusionskristallisation aus Methylenchlorid/Pentan erhält man **3** als gelbe Einkristalle.

Ausbeute: 0,20 g (100 %).

Eigenschaften: gelbe Kristalle; gut löslich in polaren organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Pentan.

¹H NMR 200 MHz (CDCl₃):

 $\delta = 1.9$ (m, 4H, cod CH₂), 2.3 (m, 4H, cod CH₂), 4.15 (sb, 4H, cod CH), 6.55 (dd, ³J_{HH} = 2.9 Hz, ³J_{HH} = 2.1 Hz, 3 H, Pyrazolyl C⁴ H), 7.68 (d, ³J_{HH} = 2.1 Hz, 3 H, Pyrazolyl C³ H), 8.50 (sb, 3 H, Pyrazolyl C⁵ H).

¹³C {¹H} NMR 500 MHz (CD₂Cl₂):

 $\delta = 29.2$ (s, cod *C*H₂), 82.6 (d, ¹J_{RhC} = 12.7 Hz, cod = *C*H), 93.4(s, *C*SO₃), 106.5 (s, Pyrazolyl *C*⁴), 135.1 (s, Pyrazolyl *C*⁵), 141.2 (s, Pyrazolyl *C*³).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3165 \text{ cm}^{-1}$, 3148, 3111 (m, C – H), 1521 (s, C = C), 1086, 1081, 1054, 1043 (s, S = O).

Massenspektrum (EI, 300°C):

m/z (%) = 504 (12.7) [M]⁺, 424 (1.9) [M - SO₃]⁺, 357 (62.2) [M - SO₃ - C₃H₃N₂]⁺.

Elementaranalyse:

$M (C_{18}H_{21}N_6O_3RhS) = 504.4 \text{ g/mol}$	gef.: C 42.67, H 4.26, N 16.74
	ber.: C 42.86, H 4.20, N 16.66

3.4. Darstellung von Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien[tris(pyrazol-1-

yl)methansulfonato]rhodium(I), [TpmsRh(nbd)] (4)

[{Rh(nbd)Cl}₂] (23 mg, 0.050 mmol) und 1 (50 mg, 0.10 mmol) werden in 30 ml Methylenchlorid suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das dabei entstehende TlCl wird durch Mikrofiltration entfernt. Das Produkt entsteht beim Einengen des Filtrats als analysenreines dunkelgelbes Pulver. Durch Diffusionskristallisation aus Methylenchlorid/Pentan erhält man 4 als dunkelgelbe Einkristalle.

Ausbeute: 48 mg (100 %).

Eigenschaften: dunkelgelbe Kristalle; gut löslich in polaren organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Pentan.

¹H NMR 200 MHz (CD₂Cl₂):

δ = 1.38 (sb, 2H, nbd CH₂), 3.89 (sb, 4H, nbd = CH), 3.90 (sb, 2H, nbd CH), 6.50 (dd, ³J_{HH} = 2.8 Hz, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 3 H, Pyrazolyl C⁴ H), 7.55 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 3 H, Pyrazolyl C³ H), 8.20 (d, ³J_{HH} = 2.8 Hz, 3 H, Pyrazolyl C⁵ H).

¹³C {¹H} NMR 500 MHz (CD₂Cl₂):

 $\delta = 49.4$ (d, ²J_{RhC} = 2.6 Hz, nbd *C*H), 52.6 (d, ¹J_{RhC} = 11.2 Hz, nbd = *C*H), 60.4 (d, ³J_{RhC} = 6.9 Hz, nbd *C*H₂), 93.5 (s, *C* – SO₃), 106.1 (s, Pyrazolyl *C*⁴), 134.6 (s, Pyrazolyl *C*⁵), 141.2 (s, Pyrazolyl *C*³).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3142 \text{ cm}^{-1}$, 3121, 2994, 2898 (m, C – H), 1523 (s, C = C), 1083, 1068, 1053, (s, S = O).

Massenspektrum (EI, 320°C):

m/z (%) = 488 (16.5) [M]⁺, 408 (7.4) [M - SO₃]⁺, 341 (100.0) [M - SO₃ - C₃H₃N₂]⁺.

Elementaranalyse:

$$M (C_{17}H_{17}N_6O_3RhS \cdot H_2O) = 506.4 \text{ g/mol} \qquad \text{gef.: C } 40.65, \text{ H } 3.57, \text{ N } 16.31$$

ber.: C 40.33, H 3.78, N 16.60

3.5. Darstellung von Carbonyltriphenylphosphan[tris(pyrazol-1yl)methansulfonato]rhodium(I), [TpmsRh(CO)(PPh₃)] (5a)

Zu einer Lösung von **2a** (0.19 g, 0.40 mmol) in 200 ml thf gibt man Triphenlyphosphan (0.52 g, 2.0 mmol) im Überschuß und rührt die Lösung, die schnell ihre Farbe von hellgelb nach dunkelgelb ändert, zur Vervollständigungen der Reaktion für eine Stunde bei Raumtemperatur. Nachdem die Lösung im Vakuum auf etwa 10 ml eingeengt ist, wird mit Pentan überschichtet.

Die Diffusionskristallisation liefert gelbe nadelförmige Einkristalle.

Ausbeute: 0.29 g (100%).

Eigenschaften: gelbe nadelförmige Kristalle, die beim Entfernen der Mutterlauge durch Lösungsmittelverlust sofort verwittern; gut löslich in polaren und schwach polaren organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Pentan.

¹H NMR 200 MHz (CD₂Cl₂):

δ = 6.38 (dd, ${}^{3}J_{HH} = 2.8$ Hz, ${}^{3}J_{HH} = 2.2$ Hz, 3 H, Pyrazolyl C⁴ *H*), 7.29 (d, ${}^{3}J_{HH} = 2.2$ Hz, 3 H, Pyrazolyl C³ *H*), 7.5 (m, 15 H, P(C₆H₅)₃), 8.44 (d, ${}^{3}J_{HH} = 2.8$ Hz, 3 H, Pyrazolyl C⁵ *H*).

³¹P {¹H} NMR 200 MHz (CD₂Cl₂):

 $\delta = 45 (d, {}^{1}J_{RhP} = 158 Hz).$

¹³C {¹H} NMR 500 MHz (CD₂Cl₂):

δ = 93.2 (s, *C*SO₃), 106.4 (s, Pyrazolyl *C*⁴), 127.9 (d, ²J_{PC} = 10 Hz, PPh₃ *C*²), 129.9 (sb, PPh₃ *C*⁴), 130.5 (d, ¹J_{PC} = 3 Hz, PPh₃ *C*¹), 133.7 (d, ³J_{PC} = 12 Hz, PPh₃ *C*³), 134.7 (s, Pyrazolyl *C*⁵), 143.3 (s, Pyrazolyl *C*³) 187.3 (dd, ¹J_{RhC} = 74 Hz, ²J_{PC} = 23 Hz, *CO*).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3168 \text{ cm}^{-1}$, 3154, 3134, 3124 (s, C – H), 1989 (vs, C = O), 1627 (s, C – C C₆H₅), 1520 (s, C = C), 1438 (s, P – C), 1479, 1438, 1405 (s, C – C C₆H₅), 1081, 1070, 1056, 1040 (s, S = O).

Massenspektrum (FAB⁺):

m/z (%) = 686 (0.5) [M]⁺, 658 (1.3) [M - CO]⁺.

Elementaranalyse:

M $(C_{29}H_{24}N_6O_4PRhS)_4(C_4H_8O)_3 = 2962.3 \text{ g/mol}$ gef.: C 51.98, H 4.12, N 11.22 ber.: C 51.90, H 4.08, N 11.35

3.6. Darstellung von Carbonyltrimethylphosphan[tris(pyrazol-1-

yl)methansulfonato]rhodium(I), [TpmsRh(CO)(PMe₃)] (5b)

Eine Lösung von **2a** (45 mg, 0.10 mmol) in thf wird langsam mit einer 1 M Lösung von Trimethylphosphan (0.1 ml, 0.1 mmol) in 50 ml thf versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, bevor die Lösung auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingeengt wird. Bei der nachfolgenden Diffusionskristallisation mit Pentan entsteht das Produkt in Form von hellgelben Nadeln.

Ausbeute: 56 mg (100).

Eigenschaften: gelbe nadelförmige Kristalle, die beim Entfernen der Mutterlauge durch Lösungsmittelverlust sofort verwittern; gut löslich in polaren organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Pentan.

¹H NMR 200 MHz (CD₂Cl₂):

δ = 1.48 (dd, ²J_{PH} = 1.5 Hz, ³J_{RhH} = 10.3 Hz, 9 H, P(CH₃)₃), 6.56 (dd, ³J_{HH} = 2.9 Hz, ³J_{HH} = 0.9 Hz, 3 H, Pyrazolyl C⁴ H), 7.76 (d, ³J_{HH} = 2.9 Hz, 3 H, Pyrazolyl C³ H), 8.45 (sb, 3 H, Pyrazolyl C⁵ H).

³¹P {¹H} NMR 200 MHz (CD₂Cl₂):

 $\delta = 3 (d, {}^{1}J_{RhP} = 148 \text{ Hz}).$

¹³C {1H} 500 MHz (thf-d₈):

 $\delta = 17.4$ (d, ¹J_{PC} = 36.3 Hz, P(*C*H₃)₃), 107.2 (s, Pyrazolyl *C*⁴), 136.6 (s, Pyrazolyl *C*⁵), 144.0 (s, Pyrazolyl *C*³).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3164 \text{ cm}^{-1}$, 3132 (s, C – H), 1990 (vs, C = O), 1519 (s, C = C), 1438 (s, P – C), 1081, 1068, 1057, 1044 (s, S = O).

Massenspektrum (EI, 200°C):

m/z (%) = 500 (21.5) [M]⁺, 472 (6.5) [M – CO]⁺, 392 (19.9) [M – CO – SO₃]⁺.

Elementaranalyse:

M $(C_{14}H_{18}N_6O_4PRhS) \cdot (C_4H_8O) = 560.4 \text{ g/mol}$ gef.: C 37.39, H 4.80, N 14.49

ber.: C 37.77, H 4.58, N 14.68.

3.7. Darstellung von Carbonyltricyclohexylphosphan[tris(pyrazol-1yl)methansulfonato]rhodium(I), [TpmsRh(CO)(PCy₃)] (5c)

Eine Lösung von **2a** (45 mg, 0.10 mmol) in 50 ml thf wird mit einem Überschuß von Tricyclohexylphosphan (0.14 g, 0.50 mmol) versetzt. Die Lösung wird zur Vervollständigung der Reaktion eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einengen der Lösung bis auf etwa 5 ml Restvolumen wird das Produkt durch Diffusionskristallisation mit Pentan in Form von gelben kugeligen Kristallen erhalten.

Ausbeute: 58 mg (80%).

Eigenschaften: Kugelige gelbe Kristalle, die beim Entfernen der Mutterlauge sofort durch Lösungsmittelverlust verwittern; gut löslich in polaren und schwach polaren organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Pentan.

¹H NMR 200 MHz (CD₂Cl₂):

 $\delta = 1 - 2$ (m, 33 H, P(C₆*H*₁₁)₃), 6.54 (dd, ³J_{HH} = 2.8 Hz, ³J_{HH} = 0.7 Hz, 3 H, Pyrazolyl C⁴ *H*), 7.78 (sb, 3 H, Pyrazolyl C³ *H*), 8.46 (sb, 3 H, Pyrazolyl C⁵ *H*).

³¹P {¹H} NMR 200 MHz (CD₂Cl₂):

 $\delta = 52 (d, {}^{1}J_{RhP} = 153 Hz).$

IR (KBr):

ṽ = 3168 cm⁻¹ (vs, C − H), 2851, 2929 (vs, C − H), 1978 (vs, C = O), 1520 (s, C = C), 1445
(s, P − C), 1081, 1067, 1054, 1041 (s, S = O).

Massenspektrum (EI, 220°C):

m/z (%) = 704 (12.5) [M]⁺, 676 (15.8) [M - CO]⁺, 596 (5.6) [M - CO - SO₃]⁺.

Elementaranalyse:

$$M (C_{29}H_{42}N_6O_4PRhS)_4(C_4H_8O) = 2890.7 \text{ g/mol} \qquad \text{gef.: C } 49.97, \text{H } 5.79, \text{N } 11.52$$

ber.: C 49.86, H 6.14, N 11.63

3.8. Darstellung von Kalium carbonyl[diphenyl(4sulfonatophenyl)phosphan][tris(pyrazol-1-yl)methansulfonato]rhodat(I), K[TpmsRh(CO)(PPh_2PhSO_3)]·H_2O (5d)

Eine Lösung von **2a** (0.03 g, 0.06 mmol) in 10 ml thf wird mit einem Überschuß an Kalium diphenyl(4-sulfonatophenyl)phosphan (0.1 g, 0.3 mmol) versetzt. Die Suspension wird unter einem Kohlenmonoxiddruck von drei bis vier bar 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingeengt wurde, wird mikrofiltriert. Aus dem Filtrat wird das Produkt durch Diffusionskristallisation mit Pentan als gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 0.02 g (40%).

Eigenschaften: gelbes Pulver; Löslich in Wasser, verdünnten Mineralsäuren und feuchten, polaren Lösungsmitteln; unlöslich in absoluten organischen Lösungsmitteln.

¹H NMR 200 MHz (D₃PO₄, D₂O):

δ = 6.2 (sb, 3 H, Pyrazolyl C⁴ H), 6.8 (sb, 3 H, Pyrazolyl C^{3/5} H), 7.3 (m, 14 H, P(C₆H₅)₂(C₆H₄SO₃K)), 7.7 (sb, 3 H, Pyrazolyl C^{3/5} H).

³¹P {¹H} NMR 200 MHz (D₃PO₄, D₂O):

 $\delta = 45 (d, {}^{1}J_{RhP} = 159 Hz).$

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3167 \text{ cm}^{-1}$, 3058 (w, C – H), 1998 (vs, C = O), 1521 (s, C = C), 1436 (s, P – C), 1081, 1058, 1038 (s, S = O).

Massenspektrum (FAB⁺):

m/z (%) = 805 (100.0) [M + H]⁺, 776 (23.4) [M - CO]⁺.

Elementaranalyse:

 $M (C_{29}H_{23}KN_6O_7PS_2Rh) \cdot (H_2O) = 822.7 \text{ g/mol} \qquad \text{gef.: C } 42.80, \text{ H } 3.34, \text{ N } 9.63$

ber.: C 42.34, H 3.06, N 10.22

4. Darstellung von TpmsRh(III)-Verbindungen

4.1. Darstellung von Trimethylphosphan hydrido phenyl[tris(pyrazol-1yl)methansulfonato]rhodium(III), [TpmsRh(H)(C₆H₅)(PMe₃)] (6a)

Eine Suspension von **5b** (10 mg, 0.020 mmol) in 10 ml Benzol wird in einem Pyrex Schlenkrohr ($\lambda > 290$ nm) 60 Min. im Wasserbad bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit einer wassergekühlten Philips Hg-Mitteldrucklampe des Typs HPK 125 (125 W, $\lambda >$ 230 nm) bestrahlt. Die Bestrahlungsapparatur ist dabei mit einer reflektierenden Metallfolie umwickelt, um Strahlungsverluste zu verringern. Hernach wird die Reaktionsmischung, welche im Lauf der Reaktion ihre Farbe von gelb nach beige verändert hat, mit Pentan versetzt, um das Produkt als weißes Pulver auszufällen. Das Pulver kann durch Mikrofiltration weitgehend von dem bei der Reaktion entstehenden kolloidalen Rhodium abgetrennt werden.

Ausbeute: 12 mg (100%).

Eigenschaften: weißes Pulver; unzersetzt löslich in Benzol und thf; unlöslich in Pentan.



¹H NMR 500 MHz (C₆D₆):

δ = -16.30 (dd, ¹J_{RhH} = 26.0 Hz, ²J_{PH} = 32.0 Hz, 1H, Hydrido-*H*), 0.65 (dd, ²J_{PH} = 10.1 Hz, ³J_{RhH} = 1.2 Hz, 9 H, P(CH₃)₃), 5.31 (ddd, ³J_{HH} = 3.0 Hz, ³J_{HH} = 2.0 Hz, ⁴J_{PH} = 1.1 Hz, 1 H, C-

Pyrazolyl C⁴ *H*), 5.56 (dd, ${}^{3}J_{HH} = 3.0$ Hz, ${}^{3}J_{HH} = 2.0$ Hz, 1 H, A-Pyrazolyl C⁴ *H*), 5.69 (ddd, ${}^{3}J_{HH} = 3.0$ Hz, ${}^{3}J_{HH} = 2.0$ Hz, ${}^{4}J_{HH} = 0.4$ Hz, 1 H, B-Pyrazolyl C⁴ *H*), 6.85 (db, ${}^{3}J_{HH} = 2.0$ Hz, 1 H, A-Pyrazolyl C³ *H*), 6.96 (db, ${}^{3}J_{HH} = 2.0$ Hz, 1 H, C-Pyrazolyl C³ *H*), 7.10 (db, ${}^{3}J_{HH} = 2.0$ Hz, 1 H, B-Pyrazolyl C³ *H*), 7.05 (m, 5 H, C₆*H*₅), 9.36 (ddd, ${}^{3}J_{HH} = 3.0$ Hz, ${}^{4}J_{RhH} = 0.7$ Hz, ${}^{5}J_{PH} = 1.5$ Hz, 1 H, C-Pyrazolyl C⁵ *H*), 9.52 (dd, ${}^{3}J_{HH} = 3.0$ Hz, ${}^{4}J_{RhH} = 0.7$ Hz, 1 H, A-Pyrazolyl C⁵ *H*), 9.64 (ddd, ${}^{3}J_{HH} = 3.0$ Hz, ${}^{4}J_{RhH} = 0.6$ Hz, 1 H, B-Pyrazolyl C⁵ *H*).

³¹P {¹H} NMR 500 MHz (C₆D₆):

 $\delta = 10,3$ (d, ${}^{1}J_{RhP} = 145$ Hz).

¹³C {¹H} 500 MHz (thf-d₈):

 $\delta = 15.8$ (d, ${}^{1}J_{PC} = 34.4$ Hz, P(*C*H₃)₃), 90.3 (s, *C*-SO₃), 104.7 (s, A-Pyrazolyl *C*⁴), 104.8 (s, C-Pyrazolyl *C*⁴), 105.0 (s, B-Pyrazolyl *C*⁴), 121.5, 126.0, 126.1 (s, Phenyl *C*), 126.2 (d, J_{RhC} = 2 Hz, Phenyl *C*), 135.0 (s, C-Pyrazolyl *C*⁵), 135.3 (s, A-Pyrazolyl *C*⁵), 135.5 (s, B-Pyrazolyl *C*⁵), 141.2 (s, B-Pyrazolyl *C*³), 143.0 (s, A-Pyrazolyl *C*³), 143.4 (s, C-Pyrazolyl *C*³).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3176 \text{ cm}^{-1}$ (m, Pyrazolyl C – H), 3052 (w, Phenyl C – H), 2963, 2909 (w, P(CH)₃ C – H), 2085 (m, Rh – H), 1569 (m, Phenyl- Ringschwingung) 1521 (s, C = C), 1420 (s, P – C), 1081, 1058, 1038 (s, S = O).

Massenspektrum (FAB⁺):

m/z (%) = 549 (4.3) $[M - H]^+$.

4.2. Darstellung von Trimethylphosphan deuterido d₅-phenyl[tris(pyrazol-1yl)methansulfonato]rhodium(III), [TpmsRh(D)(C₆D₅)(PMe₃)] (6b)

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgt analog zur Darstellung von **6a**, als Lösungsmittel dient jedoch Benzol-d₆.

Ausbeute: 12 mg (100%).

Eigenschaften: weißes Pulver; unzersetzt löslich in Benzol; unlöslich in Pentan.

¹H NMR 200 MHz (C₆D₆):

δ = 0.64 (dd, ²J_{PH} = 10.0 Hz, ³J_{RhH} = 1.1 Hz, 9 H, P(CH₃)₃), 5.30 (ddd, ³J_{HH} = 3.0 Hz, ³J_{HH} = 2.0 Hz, ¹H, A-Pyrazolyl C⁴ *H*), 5.68 (dd, ³J_{HH} = 3.0 Hz, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, B-Pyrazolyl C⁴ *H*), 6.83 (db, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, A-Pyrazolyl C⁴ *H*), 6.68 (dd, ³J_{HH} = 3.0 Hz, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, B-Pyrazolyl C⁴ *H*), 6.83 (db, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, A-Pyrazolyl C³ *H*), 6.95 (db, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, C-Pyrazolyl C³ *H*), 7.10 (dd, ³J_{HH} = 2.0 Hz, ³J_{RhH} = 0.5 Hz, 1 H, B-Pyrazolyl C³ *H*), 9.37 (ddd, ³J_{HH} = 3.0 Hz, ⁴J_{RhH} = 0.7 Hz, ⁵J_{PH} = 1.5 Hz, 1 H, C-Pyrazolyl C⁵ *H*), 9.53 (dd, ³J_{HH} = 3.0 Hz, ⁴J_{RhH} = 0.5 Hz, 1 H, A-Pyrazolyl C⁵ *H*), 9.65 (dd, ³J_{HH} = 3.0 Hz, ⁴J_{RhH} = 0.5 Hz, 1 H, B-Pyrazolyl C⁵ *H*).

²H NMR 500 MHz (C₆H₆):

 $\delta = -16.1 (dd, {}^{1}J_{RhD} = 4 Hz, {}^{2}J_{PD} = 5 Hz, 1D, Deuterido-D), 7.1 (m, 5 D, C_6D_5).$

³¹P {¹H} NMR 200 MHz (C₆D₆):

 $\delta = 10 (dt, {}^{1}J_{RhP} = 144 Hz, {}^{2}J_{PD} = 4 Hz).$

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3176 \text{ cm}^{-1}$ (m, Pyrazolyl C – H), 2963, 2909 (w, P(CH)₃ C – H), 2264 (w, Phenyl C – D), 1533 (m, Phenyl- Ringschwingung) 1521 (s, C = C), 1500 (m, Rh – D), 1420 (s, P – C), 1081, 1058, 1038 (s, S = O).

Massenspektrum (FAB⁺):

m/z (%) = 554 (4.8) $[M - D]^+$.

4.3. Bestimmung des kinetischen Isotopeneffekts

Eine Suspension von **5b** (20 mg, 0.040 mmol) wird in einem Gemisch aus Benzol (10 ml) und Benzol-d₆ (10 ml) in einem Pyrex-Schlenkrohr auf einem Wasserbad bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Stunde Bestrahlung wird die Lösung im Vakuum zur Trockne eingeengt und der Rückstand in Benzol-d₆ gelöst um 1H-NMR spektroskopisch untersucht zu werden. Das Integrationsverhältnis des Hydrido-Signals bei δ = -16.30 ppm (1.0 H) und der Signale der Pyrazolyl-Protonen erlaubt die Bestimmung des k_H/k_D Verhältnisses, welches hier 1.1 beträgt. Da sich dieses Verhältnis auch nach 12 Stunden nicht ändert, kann ein thermischer Austausch von **6a** mit Benzol-d₆ ausgeschlossen werden.

4.4. Darstellung von Chlorophenyltrimethylphosphan[tris(pyrazol-1yl)methansulfonato]rhodium(III), [TpmsRh(Cl)(C₆H₅)(PMe₃)] (6c)

Eine Lösung von **6a** (22mg, 0.040 mmol) in 15 ml Benzol wird mit 1 ml Tetrachlormethan versetzt. Nachdem über Nacht gerührt wird, wird das Lösungsmittel entfernt und **6c** bleibt als weißer Feststoff zurück.

Ausbeute: 23 mg (100%).

Eigenschaften: weißes Pulver; unzersetzt löslich in vielen organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Pentan.

¹H NMR 200 MHz (C₆D₆):

³¹P {¹H} NMR 500 MHz (C₆D₆):

 $\delta = 7,6 \text{ (d, }^{1}J_{RhP} = 127 \text{ Hz}).$

¹³C {¹H} 500 MHz (C₆D₆):

 $\delta = 12.8$ (d, ${}^{1}J_{PC} = 35$ Hz, P(*C*H₃)₃), 90.0 (s, *C*-SO₃), 105.5 (s, Pyrazolyl *C*⁴), 105.6 (s, Pyrazolyl *C*⁴), 105.7 (s, Pyrazolyl *C*⁴), 122.6, 124.2, 125.8 (s, Phenyl *C*), 126.1 (db, J_{RhC} = 3 Hz, Phenyl *C*), 135.0 (s, Pyrazolyl *C*⁵), 135.4 (s, Pyrazolyl *C*⁵), 135.5 (s, Pyrazolyl *C*⁵), 142.3 (s, Pyrazolyl *C*³), 143.4 (s, Pyrazolyl *C*³), 143.6 (s, Pyrazolyl *C*³).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3171 \text{ cm}^{-1}$ (m, Pyrazolyl C – H), 3059 (w, Phenyl C – H), 2962, 2910 (w, P(CH)₃ C –

H), 1569 (m, Phenyl), 1522 (s, C = C), 1422 (s, P - C), 1099, 1070, 1054, 1021 (s, S = O).

Massenspektrum (FAB⁺):

m/z (%) = 607 (7.1) $[M + Na]^+$, 549 (1.3) $[M - Cl]^+$.

Elementaranalyse:

$M (C_{19}H_{23}ClN_6O_3PRhS) = 584.8 \text{ g/mol}$	gef.: C 39.28, H 3.74, N 14.09
	ber.: C 39.02, H 3.96, N 14.37

4.5. Darstellung von Benzoylhydridotrimethylphosphan[tris(pyrazol-1yl)methansulfonato]rhodium(III), [TpmsRh(H)(COC₆H₅)(PMe₃)] (7)

Eine Lösung von **5b** (10mg; 0,02mmol) in 20 ml Benzol wird in einem mit Teflonverschlüssen versehenen Pyrex-Schlenkrohr ($\lambda > 290$ nm) im Wasserbad bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird unter einen Kohlenmonoxiddruck von 3 bis 4 bar gesetzt und mit einer wassergekühlten Philips Hg-Mitteldrucklampe des Typs HPK 125 (125 W, $\lambda > 230$ nm) bestrahlt. Nach einer Stunde Belichtungszeit wird die mittlerweile rötliche Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft und untersucht. Das Rohprodukt von 7 enthält Beimengungen von **5b** und **6a** und geringe Mengen an weiteren unbekannten Nebenprodukten. Daher werden im folgenden nur die Signale, die 7 zugeordnet werden konnten angegeben.

Ausbeute: nicht bestimmt.

Eigenschaften: rotes Pulver; unzersetzt löslich in vielen organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Pentan.

¹H NMR 200 MHz (C₆D₆):

δ = -14.88 (dd, ¹J_{RhH} = 24.2 Hz, ²J_{PH} = 35.6 Hz, 1H, Hydrido-*H*), 0.74 (dd, ²J_{PH} = 10.6 Hz, ³J_{RhH} = 1.2 Hz, 9 H, P(CH₃)₃), 5.6-5.9 (m, 3 H, Pyrazolyl C⁴ *H*), 7.1 (m, 5 H, C₆H₅), 8.1 - 8.4 (m, 3 H, Pyrazolyl C³ *H*), 9.30 (ddd, ³J_{HH} = 3.1 Hz, ⁴J_{RhH} = 0.8 Hz, ⁵J_{PH} = 1.6 Hz, 1 H, Pyrazolyl C⁵ *H*), 9.52 (dd, ³J_{HH} = 3.1 Hz, ⁴J_{RhH} = 0.7 Hz, 1 H, Pyrazolyl C⁵ *H*), 9.60 (db, ³J_{HH} = 3.1 Hz, 1 H, Pyrazolyl C⁵ *H*).

³¹P {¹H} NMR 200 MHz (C₆D₆):

 $\delta = 9.3$ (d, ¹J_{RhP} = 146 Hz).

Massenspektrum (FAB⁺):

m/z (%) = 577 (9.1) [M – H]⁺, 549 (9.5) [M – CO – H]⁺.

4.6. Darstellung von Carbonyl bisheptacyl[tris(pyrazol-1-

yl)methansulfonato]rhodium(III), [TpmsRh(CO)(COC₆H₁₃)₂] (8)

Eine Lösung von **3** (12 mg; 0,025 mmol) in 20 ml Aceton wird in einem mit Argon sekurierten Edelstahlautoklaven mit Glaseinsatz gerührt. Nach Zugabe von 3.0 ml (25 mmol) 1-Hexen werden je 20 bar Wasserstoff und Kohlenmonoxid aufgepreßt, und die Lösung 16 Std. bei 60 °C gerührt.

Der Autoklav wird entspannt und die Lösung wird unter inerten Bedingungen in ein Schlenkrohr überführt und im Vakuum eingeengt. Das Produkt bleibt als farbloses Pulver zurück.

Ausbeute: 15 mg (90 %)

Eigenschaften: weißes Pulver, löslich in vielen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Pentan.

¹H NMR 200 MHz (Aceton-d₆):

 $\delta = 0.9$ (m, 6 H, Acyl CH₃), 1.3 (m, 16 H, Acyl Kette CH₂), 3.19 (dt, ³J_{RhH} = 2.0 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4 H, Acyl α CH₂), 6.62 (dd, ³J_{HH} = 3.0 Hz, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 2 H, Pyrazolyl C⁴ H), 6.67 (dd, ³J_{HH} = 3.0 Hz, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 1 H, Pyrazolyl C⁴ H), 8.18 (db, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 1 H, Pyrazolyl C³ H), 8.31 (db, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 2 H, Pyrazolyl C³ H), 9.06 (dd, ³J_{HH} = 3.0 Hz, ⁴J_{RhH} = 0.8 Hz, 2 H, Pyrazolyl C⁵ H), 9.10 (db, ³J_{HH} = 3.0 Hz, 1 H, Pyrazolyl C⁵ H).

¹³C {¹H} 500 MHz (Aceton-d₆):

δ = 12.9 (s, *C*H₃), 21.7 (s, ε *C*H₂), 24.8 (s, δ *C*H₂), 30.9 (s, γ *C*H₂), 42.8 (s, β *C*H₂), 56.7 (d, ²J_{RhC} = 3 Hz, Acyl α *C*H₂), 90.0 (s, *C*-SO₃), 106.0 (s, Pyrazolyl *C*⁴), 106.6 (s, Pyrazolyl *C*⁴), 84 135.7 (s, Pyrazolyl C^5), 136.3 (s, Pyrazolyl C^5), 144.4 (sb, Pyrazolyl C^3), 184.5 (d, ${}^{1}J_{RhC} = 83$ Hz, CO), 222.5 (d, ${}^{1}J_{RhC} = 26$ Hz, acyl CO).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3128 \text{ cm}^{-1}$ (m, Pyrazolyl C – H), 2959, 2929 (s, CH₂ Kette, CH₃ C – H), 2078 (ss, C =

O), 1708, 1679 (s, Acyl C = O), 1523 (m, C = C), 1065, 1054, 1021 (m, S = O).

Massenspektrum (FAB⁺):

m/z (%) = 651 (7.8) $[M + H]^+$, 622 (10.4) $[M - CO]^+$, 595 (26.0) $[M - 2 CO + H]^+$, 537 (13.2) $[M - COC_6H_{13}]^+$.

5. Katalysen

5.1. Carbonylierungsreaktionen

Die Carbonylierungsversuche werden in einem Pyrex Schlenkrohr (Absorptionskante: $\lambda >$ 290 nm), das mit druckbeständigen Teflonverschlüssen ausgerüstet ist, durchgeführt. Typischerweise werden 0.02 mmol der Rhodium(I)-Verbindung in 10 bis 20 ml Benzol suspendiert und unter einen Kohlenmonoxiddruck von drei bis vier bar gesetzt. Das Schlenkrohr wird im Wasserbad bei Raumtemperatur mit einer wassergekühlten Philips Hg-Mitteldrucklampe des Typs HPK 125 (125 W, $\lambda >$ 230 nm) bestrahlt. Die Bestrahlungsapparatur ist dabei mit einer reflektierenden Metallfolie umwickelt, um Strahlungsverluste zu verringern. Während der Reaktion werden Proben durch den Teflonhahn entnommen, ohne die Lösung zu entspannen. Diese Proben werden mittels GC bzw. GC/MS untersucht. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch umkondensiert, und der Rückstand IR und NMR spektroskopisch untersucht.

5.2. Hydroformylierungsreaktionen

Für die Hydroformylierungsversuche wurden typischerweise 0.025 mmol des entsprechenden Katalysators in 20 ml thf in einem mit Argon sekurierten Edelstahlautoklaven mit Glaseinsatz gelöst. Nach Zugabe von 25 mmol 1-Hexen werden je 20 bar Wasserstoff und Kohlenmonoxid aufgepreßt. Die Katalyse wird bei der angegebenen Temperatur für 16 Stunden unter ständigem Rühren durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Autoklav abgekühlt und auf Normaldruck entspannt. Die Reaktionslösung wird in ein Schlenkrohr überführt und die flüchtigen Bestandteile in eine auf - 196 °C gekühlte Vorlage umkondensiert. Die organische Phase wird im Anschluß daran mittels GC bzw. GC/MS untersucht. Der Rückstand wird IR- und NMR-spektroskopisch untersucht.

Bei Aufstockungsexperimenten wird das Experiment wie oben beschrieben durchgeführt, der Rückstand untersucht und in einem analogen Experiment erneut eingesetzt.

Bei Katalysen in heterogener Phase wird das Reaktionsgemisch nach der Katalyse dreimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden mittels GC bzw. GC/MS untersucht.

Tempera-	Lösungs-	Gesamtum-	Ausbeute (%)			Verhält-	
tur (°C)	mittel	satz (%)					nis
			Hexan	2-Hexen	n-Hep- tanal	Iso-Hep- tanal	n/i
20	Aceton	2	< 1	0	1	< 1	1.4
40	Aceton	5	< 1	0	3	2	1.5
50	Aceton	8	1	0	5	2	2.5
60	Aceton	58	3	7	34	14	2.4
60	Aceton	85 ^[i]	10	3	51	21	2.4
60	Aceton	25 ^[ii]	1	4	6	14	2.5
80	Aceton	85	36	13	26	10	2.6
100	Aceton	94 ^[iii]	45	19	14	12	1.2
60	Toluol	17	2	2	8	5	1.6
60	thf	32	8	5	14	5	2.8
60	CH ₃ CN	12	2	0	7	3	2.3

Tabelle 11: Produktverteilung bei der Hydroformylierung von 1-Hexen mit 2a

^[i]Reaktionszeit 40 Std.

^[ii] Reaktionszeit 3 Std.

^[iii] Zudem entstehen 4 % 2-Ethylpentanal

F Anhang

1. Kristallstrukturbestimmung

Die Kristallstrukturbestimmung sämtlicher Verbindungen wurde an der TU Chemnitz durch Prof. Dr. H. Lang und Dr. G. Rheinwald ausgeführt und ausgewertet.

Die Datenermittlung für die Verbindungen **2a**, **3**, **4** und **5a** erfolgte mit einem CCD Flächendetektor SMART 1K von Bruker AXS GmbH mit graphitmonochromatisierter Mo-K_{α} Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å). Die Meßtemperatur betrug 173 K. Zum Schutz gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit wurden die Einkristalle in Perfluoroalkylether von ABCR GmbH & Co KG (Viskosizität 1600 cSt) vermessen. Die Elementarzelle wurde mit dem Programm SMART ermittelt.^[62] Die Integration der Daten und die Verfeinerung der Daten erfolgte mit dem Programm SAINT.^[62] Die Raumgruppe wurde mit den Programmen XPREP^[62] oder ABSEN^[63] bestimmt und die empirische Absorptionskorrektur erfolgte mit SADABS.^[62] Die Strukturaufklärung mit Direktmethoden wurde mit den Programmen SHELX97^[64] oder SIR97^[65] durchgeführt, wobei die Verfeinerung, die auf kleinsten Fehlerquadraten beruht, auf F² mit SHELX97^[64] basiert. Die Plots der Molekülstrukturen wurden mit Hilfe des Programms ZORTEP erstellt.^[66]

Die Positionen der fehlgeordneten oder nicht verfeinerbaren Lösungsmittelmoleküle wurde über die in PLATON integrierte SQUEEZE Prozedur berechnet, wobei die Elektronendichte vor der letzten Verfeinerung subtrahiert wurde.

Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden in den berechneten Positionen vollständig verfeinert. Die Position der Wasserstoffatome wurde über den Elektronendichtendifferenzplot und über ihre thermischen Parameter frei verfeinert. Falls keine Lokalisierung möglich war, wurden die

89

Wasserstoffatome über ihre Bindung zu Nachbaratomen positioniert und dementsprechend verfeinert. Der Wert in Klammern nach dem jeweils berechneten Wert gibt die Standardabweichung bezogen auf die letzte signifikante Stelle wieder.

Die Kristallographischen Daten (ausschließlich der Strukturfaktoren) der Strukturen wurden im Cambridge Crystallographic Data Centre^[67] unter den Nummern CCDC-151585 (Komplex **2a**), CCDC-151586 (Komplex **3**), CCDC-151587 (Komplex **4**) und CCDC-151588 (Komplex **5a**) hinterlegt.

2. Kristallstrukturanalyse von [TpmsRh(CO)₂] (2a)

	2a
Kristallform	trikliner Block
Kristallfarbe	gelb
Kristallgröße (mm ³)	$0.3 \times 0.25 \times 0.15$
Chemische Formel	$(C_{12}H_9N_6O_5RhS)_2 * (C_4 H_8O)$
Formelgewicht	488.27
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	PĪ
<i>a</i> (Å)	7.7753(1)
b (Å)	10.7131(1)
<i>c</i> (Å)	11.7510(2)
α (°)	113.2735(9)
β (°)	98.0074(9)
γ (°)	94.3890(4)
Volumen (Å ³)	881.05(2)
Ζ	2
ρ (berechnet, g/cm ³)	1.841
Verwendete Strahlung (λ, Å)	Μο- <i>K</i> _α (0.71073)
Temperatur (K)	173(2)
Scanmethode	ω scans
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1.132
Gesamtreflexe	8229
Symmetrieunabhängige Reflexe	4694
Einzigartige Reflexe	3651
Verwendete Reflexe	4694
<i>R</i> (int)	0.0295
θ-Scanbereich (°)	1.92 to 30.45
Indexbereiche	$-10 \le h \le 10,$ $-14 \le k \le 14,$

 Tabelle 12: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von 2a

	$-15 \le l \le 16$		
Vollstandigkeit zu $\theta_{max.}$ (%)	87.7		
<i>F</i> (000)	488		
$R^{[i]}, wR^2 [I > 2\sigma(I)]^{[ii]}$	0.0335, 0.0729		
<i>R</i> Indizes (aller Daten), w R^2	0.0513, 0.0805		
Maximum δ/σ	0.740		
Max./min. Elektronendichte (e·Å ⁻³)	0.444/-0.611		
Verwendete Reflexe	4694		
L. S. Beschränkungen	5		
Verfeinerte Parameter	298		
Regressionskoeffizient F ^{2 [iii]}	0.997		
Gewichtungsschema Parameter a/b ^[iv] 0.0329 / 0			
^[i] $R_1 = \Sigma(F_o - F_c) / \Sigma F_o {[ii]} w R^2 = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma(wF_o^4)]^{1/2}$			

^[iii] S (=[Σ w(Fo²-Fc²)²]/(n-p)^{1/2}), n = Anzahl der Reflexe, p = verwendete Parameter.

^[iv] Definition von w berechnet w = $1/[\sigma^2(Fo^2) + (aP)^2 + bP]$ mit P = $(Fo^2 + 2Fc^2)/3$

Tabelle 13: Atomkoordinaten (Å * 10^4) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} (Å²) von **2a**

	X	у	Z	U _{eq}
Rh(1)	6093(1)	2221(1)	-1561(1)	32(1)
S (1)	8935(1)	2679(1)	1560(1)	25(1)
O(1)	10424(2)	3737(2)	2182(2)	30(1)
O(2)	8537(3)	1849(2)	2225(2)	34(1)
O(3)	8822(2)	1931(2)	224(2)	32(1)
O(4)	7536(4)	2786(3)	-3565(2)	56(1)
O(5)	4821(4)	-617(2)	-3520(2)	69(1)
N(1)	4974(3)	1920(2)	-183(2)	29(1)
N(2)	5387(3)	2753(2)	1076(2)	25(1)
N(3)	6994(3)	4203(2)	-238(2)	27(1)
N(4)	7314(3)	4616(2)	1034(2)	25(1)
N(5)	6950(3)	4524(2)	2936(2)	26(1)
-------	-----------	----------	----------	---------
N(6)	5730(3)	5410(2)	3156(2)	31(1)
C(1)	4289(4)	2349(3)	1704(3)	31(1)
C(2)	3123(4)	1272(3)	854(3)	38(1)
C(3)	3577(4)	1036(3)	-304(3)	35(1)
C(4)	8182(4)	5910(3)	1613(3)	30(1)
C(5)	8400(4)	6365(3)	700(3)	34(1)
C(6)	7646(4)	5281(3)	-422(3)	32(1)
C(7)	6001(4)	6053(3)	4400(3)	34(1)
C(8)	7361(4)	5606(3)	4986(3)	38(1)
C(9)	7937(4)	4622(3)	4033(2)	31(1)
C(10)	7041(3)	3687(2)	1650(2)	24(1)
C(11)	6995(4)	2575(3)	-2798(3)	43(1)
C(12)	5283(5)	456(3)	-2763(3)	47(1)
O(6)	9017(15)	-1181(9)	4044(12)	137(4)
C(13)	9140(40)	-960(19)	5266(17)	166(11)
C(14)	10386(10)	132(9)	6057(6)	115(2)
C(15)	11050(30)	643(15)	5107(13)	113(6)

Tabelle 14: Bindungsabstände von 2a

Atome	Bindungslängen (Å)	Atome	Bindungslängen (Å)
Rh(1)-C(12)	1.851(3)	N(5)-C(9)	1.366(3)
Rh(1)-C(11)	1.852(3)	N(5)-N(6)	1.371(3)
Rh(1)-N(1)	2.060(2)	N(5)-C(10)	1.436(3)
Rh(1)-N(3)	2.068(2)	N(6)-C(7)	1.323(3)
Rh(1)-O(3)	2.8941(18)	C(1)-C(2)	1.352(4)
S(1)-O(1)	1.4383(19)	C(2)-C(3)	1.384(4)
S(1)-O(3)	1.4390(18)	C(4)-C(5)	1.368(4)
S(1)-O(2)	1.4393(18)	C(5)-C(6)	1.378(4)
S(1)-C(10)	1.882(3)	C(7)-C(8)	1.399(4)
O(4)-C(11)	1.137(4)	C(8)-C(9)	1.358(4)
O(5)-C(12)	1.132(4)	O(6)-C(15)*	0.946(18)

N(1)-C(3)	1.338(4)	O(6)-C(14)*	1.238(10)
N(1)-N(2)	1.367(3)	O(6)-C(13)	1.348(15)
N(2)-C(1)	1.354(3)	C(13)-C(14)	1.374(15)
N(2)-C(10)	1.462(3)	C(14)-C(15)	1.553(12)
N(3)-C(6)	1.333(3)	C(15)-C(13)*	0.66(3)
N(3)-N(4)	1.359(3)	C(15)-O(6)*	0.946(18)
N(4)-C(4)	1.350(3)	C(15)-C(14)*	1.529(15)
N(4)-C(10)	1.463(3)	C(15)-C(15)*	1.97(3)

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungswinkel von 2a

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
C(12)-Rh(1)-C(11)	87.45(14)	C(2)-C(1)-N(2)	108.2(3)
C(12)-Rh(1)-N(1)	94.10(12)	C(1)-C(2)-C(3)	105.5(3)
C(11)-Rh(1)-N(1)	176.13(11)	N(1)-C(3)-C(2)	111.2(3)
C(12)-Rh(1)-N(3)	179.14(11)	N(4)-C(4)-C(5)	107.6(3)
C(11)-Rh(1)-N(3)	91.79(11)	C(4)-C(5)-C(6)	105.1(2)
N(1)-Rh(1)-N(3)	86.63(8)	N(3)-C(6)-C(5)	111.7(2)
C(12)-Rh(1)-O(3)	105.43(11)	N(6)-C(7)-C(8)	112.4(3)
C(11)-Rh(1)-O(3)	111.83(11)	C(9)-C(8)-C(7)	105.4(3)
N(1)-Rh(1)-O(3)	71.19(7)	C(8)-C(9)-N(5)	106.6(3)
N(3)-Rh(1)-O(3)	75.23(7)	N(5)-C(10)-N(2)	107.8(2)
O(1)-S(1)-O(3)	115.23(11)	N(5)-C(10)-N(4)	107.06(19)
O(1)-S(1)-O(2)	115.07(11)	N(2)-C(10)-N(4)	111.8(2)
O(3)-S(1)-O(2)	114.92(11)	N(5)-C(10)-S(1)	111.00(16)
O(1)-S(1)-C(10)	102.77(11)	N(2)-C(10)-S(1)	110.08(16)
O(3)-S(1)-C(10)	102.88(11)	N(4)-C(10)-S(1)	108.99(17)
O(2)-S(1)-C(10)	103.44(11)	O(4)-C(11)-Rh(1)	179.4(3)
S(1)-O(3)-Rh(1)	120.91(10)	O(5)-C(12)-Rh(1)	178.0(3)
C(3)-N(1)-N(2)	105.0(2)	C(15)*-O(6)-C(14)*	89.6(11)
C(3)-N(1)-Rh(1)	129.33(19)	C(15)*-O(6)-C(13)	26.8(19)
N(2)-N(1)-Rh(1)	125.11(16)	C(14)*-O(6)-C(13)	110.8(9)
C(1)-N(2)-N(1)	110.1(2)	O(6)-C(13)-C(14)	112.9(11)
C(1)-N(2)-C(10)	125.6(2)	C(13)-C(14)-C(15)	101.2(9)

N(1)-N(2)-C(10)	122.5(2)	C(13)*-C(15)-O(6)*	113(4)
C(6)-N(3)-N(4)	104.9(2)	C(13)*-C(15)-C(14)*	64(2)
C(6)-N(3)-Rh(1)	128.41(18)	O(6)*-C(15)-C(14)*	131(2)
N(4)-N(3)-Rh(1)	125.87(15)	C(13)*-C(15)-C(14)	146(5)
C(4)-N(4)-N(3)	110.7(2)	O(6)*-C(15)-C(14)	52.9(9)
C(4)-N(4)-C(10)	125.0(2)	C(14)*-C(15)-C(14)	100.4(8)
N(3)-N(4)-C(10)	123.44(19)	C(13)*-C(15)-C(15)*	108(4)
C(9)-N(5)-N(6)	111.8(2)	O(6)*-C(15)-C(15)*	92.1(15)
C(9)-N(5)-C(10)	130.2(2)	C(14)*-C(15)-C(15)*	50.8(7)
N(6)-N(5)-C(10)	117.98(19)	C(14)-C(15)-C(15)*	49.7(6)
C(7)-N(6)-N(5)	103.8(2)		

3. Kristallstrukturanalyse von [TpmsRh(cod)] (3)

	3	
Kristallform	Stäbchen	
Kristallfarbe	gelb	
Kristallgröße (mm ³)	$0.8 \times 0.3 \times 0.2$	
Chemische Formel	$C_{18}H_{21}N_6O_3RhS$	
Formelgewicht	504.38	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
<i>a</i> (Å)	8.6948(1)	
<i>b</i> (Å)	14.6997(2)	
<i>c</i> (Å)	15.3120(1)	
α (°)	90	
β (°)	100.980(1)	
γ (°)	90	
Volumen (Å ³)	1921.21(3)	
Ζ	4	
ρ (berechnet, g/cm ³)	1.744	
Verwendete Strahlung (λ, Å)	Mo- <i>K</i> _α (0.71073)	
Temperatur (K)	173(2)	
Scanmethode	ω scans	
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1.032	
Gesamtreflexe	13914	
Symmetrieunabhängige Reflexe	5218	
Einzigartige Reflexe	4343	
Verwendete Reflexe	5218	
<i>R</i> (int)	0.0360	
θ-Scanbereich (°)	1.94 to 30.30	
Indexbereiche	$-11 \le h \le 12,$	$-20 \le k \le 20,$

 Tabelle 16:
 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von 3

	$-12 \le l \le 21$
Vollstandigkeit zu $\theta_{max.}$ (%)	90.7
<i>F</i> (000)	1024
$R^{[i]}, WR^2 [I \ge 2\sigma(I)]^{[ii]}$	0.0322, 0.0693
<i>R</i> Indizes (aller Daten), wR^2	0.0449, 0.0726
Maximum δ/σ	0.017
Max./min. Elektronendichte (e·Å ⁻³)	0.677/-0.783
Verwendete Reflexe	5218
L. S. Beschränkungen	0
Verfeinerte Parameter	346
Regressionskoeffizient F ^{2 [iii]}	1.044
Gewichtungsschema Parameter <i>a/b</i> ^[iv]	0.0311 / 0.4132

^[i] $R_1 = \Sigma(||F_o| - |F_c||) / \Sigma |F_o|. - {}^{[ii]} w R^2 = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma(wF_o^4)]^{1/2}$

^[iii] S (=[Σ w(Fo²-Fc²)²]/(n-p)^{1/2}), n = Anzahl der Reflexe, p = verwendete Parameter.

^[iv] Definition von w berechnet w = $1/[\sigma^2(Fo^2) + (aP)^2 + bP]$ mit P = $(Fo^2 + 2Fc^2)/3$

	Х	у	Z	U _{eq}
Rh(1)	4673(1)	713(1)	1652(1)	19(1)
S (1)	8617(1)	1627(1)	4455(1)	21(1)
O(1)	10115(2)	1568(1)	4185(1)	31(1)
O(2)	8339(2)	940(1)	5082(1)	27(1)
O(3)	8129(2)	2534(1)	4633(1)	28(1)
N(1)	6305(2)	1771(1)	1880(1)	20(1)
N(2)	7250(2)	1914(1)	2696(1)	17(1)
N(3)	6367(2)	-52(1)	2510(1)	21(1)

Tabelle 17: Atomkoordinaten (Å * 10^4) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} (Å²) von **3**

N(4)	7447(2)	363(1)	3165(1)	18(1)
N(5)	5591(2)	1326(1)	3626(1)	17(1)
N(6)	4740(2)	2111(1)	3537(1)	21(1)
C(1)	8153(3)	2664(2)	2670(2)	22(1)
C(2)	7804(3)	3006(2)	1825(2)	26(1)
C(3)	6662(3)	2434(2)	1358(2)	24(1)
C(4)	8559(2)	-240(2)	3547(2)	22(1)
C(5)	8197(3)	-1060(2)	3129(2)	29(1)
C(6)	6836(3)	-916(2)	2499(2)	26(1)
C(7)	3493(3)	1904(2)	3883(2)	24(1)
C(8)	3533(3)	1012(2)	4203(2)	27(1)
C(9)	4901(3)	659(2)	4039(2)	23(1)
C(10)	7158(2)	1298(1)	3424(1)	17(1)
C(11)	2839(3)	1669(2)	1281(2)	32(1)
C(12)	3264(3)	1339(2)	513(2)	31(1)
C(13)	2255(4)	673(2)	-103(2)	38(1)
C(14)	2746(4)	-302(2)	110(2)	36(1)
C(15)	3406(3)	-461(2)	1087(2)	30(1)
C(16)	2764(3)	-143(2)	1792(2)	32(1)
C(17)	1216(3)	366(2)	1686(2)	44(1)
C(18)	1396(3)	1393(2)	1633(2)	45(1)

Tabelle 18: Bindungsabstände von 3

Atome	Bindungslängen (Å)	Atome	Bindungslängen (Å)
Rh(1)-N(1)	2.0895(18)	C(5)-C(6)	1.392(3)
Rh(1)-N(3)	2.1025(18)	C(5)-H(5)	0.92(3)
Rh(1)-C(11)	2.121(2)	C(6)-H(6)	0.93(3)
Rh(1)-C(16)	2.125(2)	C(7)-C(8)	1.399(4)
Rh(1)-C(15)	2.138(2)	C(7)-H(7)	0.90(3)
Rh(1)-C(12)	2.140(2)	C(8)-C(9)	1.364(3)
S(1)-O(3)	1.4397(17)	C(8)-H(8)	0.89(3)
S(1)-O(1)	1.4424(17)	C(9)-H(9)	0.94(3)
S(1)-O(2)	1.4452(17)	C(11)-C(12)	1.386(4)

S(1)-C(10)	1.891(2)	C(11)-C(18)	1.513(4)
N(1)-C(3)	1.334(3)	C(11)-H(11)	0.94(3)
N(1)-N(2)	1.374(2)	C(12)-C(13)	1.518(4)
N(2)-C(1)	1.358(3)	С(12)-Н(12)	0.95(3)
N(2)-C(10)	1.450(3)	C(13)-C(14)	1.513(4)
N(3)-C(6)	1.335(3)	C(13)-H(13A)	0.97(3)
N(3)-N(4)	1.379(2)	C(13)-H(13B)	1.09(3)
N(4)-C(4)	1.359(3)	C(14)-C(15)	1.515(4)
N(4)-C(10)	1.465(3)	C(14)-H(14A)	0.96(4)
N(5)-N(6)	1.364(2)	C(14)-H(14B)	0.87(3)
N(5)-C(9)	1.365(3)	C(15)-C(16)	1.386(4)
N(5)-C(10)	1.454(3)	C(15)-H(15)	0.91(3)
N(6)-C(7)	1.330(3)	C(16)-C(17)	1.521(4)
C(1)-C(2)	1.366(3)	C(16)-H(16)	0.99(3)
C(1)-H(1)	0.92(3)	C(17)-C(18)	1.521(5)
C(2)-C(3)	1.391(3)	C(17)-H(17A)	0.93(4)
C(2)-H(2)	0.90(3)	C(17)-H(17B)	0.99(3)
C(3)-H(3)	0.94(3)	C(18)-H(18A)	1.05(3)
C(4)-C(5)	1.373(3)	C(18)-H(18B)	1.03(4)
C(4)-H(4)	0.94(3)		

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungswinkel von 3

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
N(1)-Rh(1)-N(3)	85.46(7)	C(9)-C(8)-H(8)	125.3(17)
N(1)-Rh(1)-C(11)	90.18(9)	C(7)-C(8)-H(8)	129.8(17)
N(3)-Rh(1)-C(11)	157.45(9)	C(8)-C(9)-N(5)	106.7(2)
N(1)-Rh(1)-C(16)	160.40(9)	C(8)-C(9)-H(9)	131.0(15)
N(3)-Rh(1)-C(16)	95.07(9)	N(5)-C(9)-H(9)	122.2(15)
C(11)-Rh(1)-C(16)	81.82(11)	N(2)-C(10)-N(5)	109.75(16)
N(1)-Rh(1)-C(15)	161.64(9)	N(2)-C(10)-N(4)	109.94(16)
N(3)-Rh(1)-C(15)	93.86(8)	N(5)-C(10)-N(4)	107.42(16)
C(11)-Rh(1)-C(15)	97.06(10)	N(2)-C(10)-S(1)	110.83(14)

C(1(1)) D1(1) C(1(5))	27.05(11)	$\mathbf{N}(\mathbf{z}) = \mathbf{C}(10) \cdot \mathbf{C}(1)$	100.75(1.4)
C(16)-Rh(1)-C(15)	37.95(11)	N(5)-C(10)-S(1)	108./5(14)
N(1)-Rh(1)-C(12)	94.64(8)	N(4)-C(10)-S(1)	110.08(13)
N(3)-Rh(1)-C(12)	164.47(9)	C(12)-C(11)-C(18)	125.6(2)
C(11)-Rh(1)-C(12)	37.95(11)	C(12)-C(11)-Rh(1)	71.74(14)
C(16)-Rh(1)-C(12)	90.01(10)	C(18)-C(11)-Rh(1)	110.98(19)
C(15)-Rh(1)-C(12)	81.17(10)	C(12)-C(11)-H(11)	118.9(18)
O(3)-S(1)-O(1)	115.16(11)	C(18)-C(11)-H(11)	112.6(17)
O(3)-S(1)-O(2)	115.38(10)	Rh(1)-C(11)-H(11)	105.1(17)
O(1)-S(1)-O(2)	114.97(10)	C(11)-C(12)-C(13)	122.5(2)
O(3)-S(1)-C(10)	102.71(9)	C(11)-C(12)-Rh(1)	70.30(14)
O(1)-S(1)-C(10)	104.10(9)	C(13)-C(12)-Rh(1)	113.73(17)
O(2)-S(1)-C(10)	101.86(9)	С(11)-С(12)-Н(12)	118.8(17)
C(3)-N(1)-N(2)	105.37(17)	C(13)-C(12)-H(12)	114.0(17)
C(3)-N(1)-Rh(1)	132.22(15)	Rh(1)-C(12)-H(12)	107.4(16)
N(2)-N(1)-Rh(1)	122.39(13)	C(14)-C(13)-C(12)	111.8(2)
C(1)-N(2)-N(1)	110.28(17)	C(14)-C(13)-H(13A)	112.1(18)
C(1)-N(2)-C(10)	130.27(18)	C(12)-C(13)-H(13A)	107.9(18)
N(1)-N(2)-C(10)	119.44(16)	C(14)-C(13)-H(13B)	108.9(15)
C(6)-N(3)-N(4)	105.19(18)	C(12)-C(13)-H(13B)	109.2(16)
C(6)-N(3)-Rh(1)	132.90(16)	H(13A)-C(13)-H(13B)	107(2)
N(4)-N(3)-Rh(1)	121.13(13)	C(13)-C(14)-C(15)	113.4(2)
C(4)-N(4)-N(3)	110.77(18)	C(13)-C(14)-H(14A)	109(2)
C(4)-N(4)-C(10)	129.82(18)	C(15)-C(14)-H(14A)	107(2)
N(3)-N(4)-C(10)	118.90(16)	C(13)-C(14)-H(14B)	114.1(19)
N(6)-N(5)-C(9)	112.12(17)	C(15)-C(14)-H(14B)	108(2)
N(6)-N(5)-C(10)	120.94(17)	H(14A)-C(14)-H(14B)	105(3)
C(9)-N(5)-C(10)	126.22(18)	C(16)-C(15)-C(14)	125.8(2)
C(7)-N(6)-N(5)	103.54(18)	C(16)-C(15)-Rh(1)	70.51(14)
N(2)-C(1)-C(2)	107.5(2)	C(14)-C(15)-Rh(1)	110.13(18)
N(2)-C(1)-H(1)	120.9(17)	C(16)-C(15)-H(15)	118.8(17)
C(2)-C(1)-H(1)	131.6(17)	C(14)-C(15)-H(15)	112.7(17)
C(1)-C(2)-C(3)	105.8(2)	Rh(1)-C(15)-H(15)	106.7(17)
C(1)-C(2)-H(2)	130.4(18)	C(15)-C(16)-C(17)	124.2(2)
C(3)-C(2)-H(2)	123.8(18)	C(15)-C(16)-Rh(1)	71.54(14)

N(1)-C(3)-C(2)	111.0(2)	C(17)-C(16)-Rh(1)	112.98(19)
N(1)-C(3)-H(3)	119.6(18)	С(15)-С(16)-Н(16)	119.3(17)
C(2)-C(3)-H(3)	129.3(18)	С(17)-С(16)-Н(16)	113.2(17)
N(4)-C(4)-C(5)	106.9(2)	Rh(1)-C(16)-H(16)	104.1(16)
N(4)-C(4)-H(4)	120.6(16)	C(18)-C(17)-C(16)	113.3(2)
C(5)-C(4)-H(4)	132.4(16)	C(18)-C(17)-H(17A)	112(2)
C(4)-C(5)-C(6)	106.2(2)	С(16)-С(17)-Н(17А)	109(2)
C(4)-C(5)-H(5)	125.9(17)	С(18)-С(17)-Н(17В)	111(2)
C(6)-C(5)-H(5)	127.8(17)	С(16)-С(17)-Н(17В)	108.8(19)
N(3)-C(6)-C(5)	110.9(2)	H(17A)-C(17)-H(17B)	101(3)
N(3)-C(6)-H(6)	121.2(16)	C(11)-C(18)-C(17)	112.7(2)
C(5)-C(6)-H(6)	127.7(16)	С(11)-С(18)-Н(18А)	107.2(17)
N(6)-C(7)-C(8)	112.7(2)	С(17)-С(18)-Н(18А)	110.1(18)
N(6)-C(7)-H(7)	119.0(16)	C(11)-C(18)-H(18B)	104(2)
C(8)-C(7)-H(7)	128.2(16)	C(17)-C(18)-H(18B)	113.1(19)
C(9)-C(8)-C(7)	104.8(2)	H(18A)-C(18)-H(18B)	110(3)

4. Kristallstrukturanalyse von [TpmsRh(nbd)] (4)

	4
Kristallform	Plättchen
Kristallfarbe	gelb
Kristallgröße (mm ³)	$0.52 \times 0.38 \times 0.10$
Chemische Formel	C ₁₇ H ₁₇ N ₆ O ₃ RhS
Formelgewicht	488.34
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma
<i>a</i> (Å)	11.8020(9)
<i>b</i> (Å)	9.7113(8)
<i>c</i> (Å)	15.6993(12)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	1799.3(2)
Ζ	4
ρ (berechnet, g/cm ³)	1.803
Verwendete Strahlung (λ, Å)	Μο-Κα (0.71073)
Temperatur (K)	173(2)
Scanmethode	ω scans
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1.099
Gesamtreflexe	13342
Symmetrieunabhängige Reflexe	2815
Einzigartige Reflexe	2039
Verwendete Reflexe	2815
<i>R</i> (int)	0.0459
θ-Scanbereich (°)	2.16 to 30.91
Indexbereiche	$-16 \le h \le 16$, $-10 \le k \le 13$,

 Tabelle 20:
 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von 4

Gewichtungsschema Parameter <i>a/b</i>	0.0321 / 2.4949
Convictungsscheme Deremeter a/h [iv]	0 0221 / 2 4040
Regressionskoeffizient F ^{2 [iii]}	0.999
Verfeinerte Parameter	181
L. S. Beschränkungen	0
Verwendete Reflexe	2815
Max./min. Elektronendichte (e·Å ⁻³)	0.518/-0.663
Maximum δ/σ	0.010
<i>R</i> Indizes (aller Daten), wR^2	0.0593, 0.0817
$R^{[i]}, WR^2 [I > 2\sigma(I)]^{[ii]}$	0.0336, 0.0717
<i>F</i> (000)	984
Vollstandigkeit zu $\theta_{max.}$ (%)	93.9
	$-21 \le 1 \le 22$

^[i] $R_1 = \Sigma(||F_0| - |F_c||) / \Sigma |F_0| - {}^{[ii]} w R^2 = [\Sigma(w(F_0^2 - F_c^2)^2) / \Sigma(wF_0^4)]^{1/2}$

^[iii] S (=[Σ w(Fo²-Fc²)²]/(n-p)^{1/2}), n = Anzahl der Reflexe, p = verwendete Parameter.

^[iv] Definition von w berechnet w = $1/[\sigma^2(Fo^2) + (aP)^2 + bP]$ mit P = $(Fo^2 + 2Fc^2)/3$

Tabelle 21: Atomkoordinaten (Å * 10^4) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} (Å²) von **4**

	Х	у	Z	U _{eq}
Rh(1)	997(1)	2500	3768(1)	27(1)
S(1)	3037(1)	2500	6666(1)	32(1)
O(1)	2617(2)	1259(2)	7047(1)	43(1)
O(2)	4222(3)	2500	6463(2)	51(1)
N(1)	2268(2)	1063(2)	4310(1)	28(1)
N(2)	2672(2)	1269(2)	5116(1)	27(1)
N(3)	403(3)	2500	5005(2)	44(1)
N(4)	1099(3)	2500	5702(2)	30(1)
C(1)	3424(4)	271(4)	5319(2)	62(1)

C(2)	3512(5)	-564(5)	4641(3)	81(2)	
C(3)	2787(4)	-53(3)	4036(2)	48(1)	
C(4)	459(4)	2500	6426(3)	50(1)	
C(5)	-627(5)	2500	6187(4)	93(3)	
C(6)	-638(4)	2500	5314(4)	83(3)	
C(7)	2322(3)	2500	5585(2)	23(1)	
C(8)	-454(2)	1766(4)	3190(2)	39(1)	
C(9)	49(3)	1339(4)	2325(2)	39(1)	
C(10)	1277(2)	1792(3)	2487(2)	35(1)	
C(11)	-396(5)	2500	1738(3)	43(1)	

Tabelle 22: Bindungsabstände von 4

Atome	Bindungslängen (Å)	Atome	Bindungslängen (Å)
Rh(1)-N(3)	2.064(3)	C(2)-C(3)	1.372(6)
Rh(1)-C(8)	2.065(3)	C(2)-H(2)	0.69(5)
Rh(1)-C(8)*	2.065(3)	C(3)-H(3)	0.85(4)
Rh(1)-C(10)	2.151(3)	C(4)-C(5)	1.336(8)
Rh(1)-C(10)*	2.151(3)	C(4)-H(4)	0.82(5)
Rh(1)-N(1)*	2.218(2)	C(5)-C(6)	1.370(8)
Rh(1)-N(1)	2.218(2)	C(5)-H(5)	0.66(7)
S(1)-O(1)*	1.434(2)	C(6)-H(6)	0.88(6)
S(1)-O(1)	1.434(2)	C(7)-N(2)*	1.464(3)
S(1)-O(2)	1.435(3)	C(8)-C(8)*	1.426(7)
S(1)-C(7)	1.895(4)	C(8)-C(9)	1.538(4)
N(1)-C(3)	1.317(4)	C(8)-H(8)	0.99(3)
N(1)-N(2)	1.367(3)	C(9)-C(10)	1.536(4)
N(2)-C(1)	1.352(4)	C(9)-C(11)	1.538(4)
N(2)-C(7)	1.464(3)	C(9)-H(9)	0.96(3)
N(3)-C(6)	1.321(6)	C(10)-C(10)*	1.375(6)

N(3)-N(4)	1.368(5)	C(10)-H(10)	0.93(3)	
N(4)-C(4)	1.365(5)	C(11)-C(9)*	1.538(4)	
N(4)-C(7)	1.455(5)	C(11)-H(11A)	0.94(5)	
C(1)-C(2)	1.342(5)	C(11)-H(11B)	0.96(5)	
C(1)-H(1)	0.86(4)			

4. Kristallstrukturanalyse von [TpmsRh(nbd)] (4)

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungswinkel von 4

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
N(3)-Rh(1)-C(8)	97.57(12)	C(3)-C(2)-H(2)	126(4)
N(3)-Rh(1)-C(8)*	97.57(12)	N(1)-C(3)-C(2)	111.2(3)
C(8)-Rh(1)-C(8)*	40.40(19)	N(1)-C(3)-H(3)	119(3)
N(3)-Rh(1)-C(10)	158.69(9)	C(2)-C(3)-H(3)	130(3)
C(8)-Rh(1)-C(10)	66.80(12)	C(5)-C(4)-N(4)	107.3(4)
C(8)*-Rh(1)-C(10)	80.02(12)	C(5)-C(4)-H(4)	135(4)
N(3)-Rh(1)-C(10)*	158.69(9)	N(4)-C(4)-H(4)	118(4)
C(8)-Rh(1)-C(10)*	80.02(12)	C(4)-C(5)-C(6)	106.8(5)
C(8)*-Rh(1)-C(10)*	66.80(12)	C(4)-C(5)-H(5)	123(7)
C(10)-Rh(1)-C(10)*	37.26(17)	C(6)-C(5)-H(5)	130(7)
N(3)-Rh(1)-N(1)*	82.45(9)	N(3)-C(6)-C(5)	111.0(5)
C(8)-Rh(1)-N(1)*	161.15(11)	N(3)-C(6)-H(6)	119(4)
C(8)*-Rh(1)-N(1)*	120.79(11)	C(5)-C(6)-H(6)	130(4)
C(10)-Rh(1)-N(1)*	117.13(10)	N(4)-C(7)-N(2)	110.08(19)
C(10)*-Rh(1)-N(1)*	93.09(10)	N(4)-C(7)-N(2)*	110.08(19)
N(3)-Rh(1)-N(1)	82.45(9)	N(2)-C(7)-N(2)*	109.6(3)
C(8)-Rh(1)-N(1)	120.79(11)	N(4)-C(7)-S(1)	109.2(2)
C(8)*-Rh(1)-N(1)	161.15(11)	N(2)-C(7)-S(1)	108.94(17)
C(10)-Rh(1)-N(1)	93.09(10)	N(2)*-C(7)-S(1)	108.94(17)
C(10)*-Rh(1)-N(1)	117.13(10)	C(8)*-C(8)-C(9)	105.64(18)
N(1)*-Rh(1)-N(1)	77.98(11)	C(8)*-C(8)-Rh(1)	69.80(9)
O(1)*-S(1)-O(1)	114.47(19)	C(9)-C(8)-Rh(1)	99.27(19)
O(1)*-S(1)-O(2)	115.43(11)	C(8)*-C(8)-H(8)	127.0(19)

O(1)-S(1)-O(2)	115.43(11)	C(9)-C(8)-H(8)	123.0(19)
O(1)*-S(1)-C(7)	102.66(11)	Rh(1)-C(8)-H(8)	116.8(17)
O(1)-S(1)-C(7)	102.66(11)	C(10)-C(9)-C(11)	101.0(3)
O(2)-S(1)-C(7)	103.61(17)	C(10)-C(9)-C(8)	98.1(2)
C(3)-N(1)-N(2)	105.1(2)	C(11)-C(9)-C(8)	102.0(3)
C(3)-N(1)-Rh(1)	134.9(2)	C(10)-C(9)-H(9)	119(2)
N(2)-N(1)-Rh(1)	119.95(16)	С(11)-С(9)-Н(9)	117(2)
C(1)-N(2)-N(1)	110.0(2)	C(8)-C(9)-H(9)	116(2)
C(1)-N(2)-C(7)	130.7(3)	C(10)*-C(10)-C(9)	106.67(18)
N(1)-N(2)-C(7)	119.1(2)	C(10)*-C(10)-Rh(1)	71.37(8)
C(6)-N(3)-N(4)	105.4(4)	C(9)-C(10)-Rh(1)	95.80(18)
C(6)-N(3)-Rh(1)	131.4(3)	С(10)*-С(10)-Н(10)	128(2)
N(4)-N(3)-Rh(1)	123.2(2)	C(9)-C(10)-H(10)	123(2)
C(4)-N(4)-N(3)	109.5(3)	Rh(1)-C(10)-H(10)	113(2)
C(4)-N(4)-C(7)	130.8(3)	C(9)*-C(11)-C(9)	94.4(3)
N(3)-N(4)-C(7)	119.7(3)	C(9)*-C(11)-H(11A)	110.6(19)
C(2)-C(1)-N(2)	107.3(3)	C(9)-C(11)-H(11A)	110.6(19)
C(2)-C(1)-H(1)	131(3)	C(9)*-C(11)-H(11B)	109(2)
N(2)-C(1)-H(1)	122(3)	C(9)-C(11)-H(11B)	109(2)
C(1)-C(2)-C(3)	106.4(3)	H(11A)-C(11)-H(11B)	121(5)
C(1)-C(2)-H(2)	127(4)		

5. Kristallstrukturanalyse von [TpmsRh(CO)(PPh₃)] (5a)

	5a
Kristallform	dünne Nadeln
Kristallfarbe	gelb
Kristallgröße (mm ³)	$0.6 \times 0.15 \times 0.1$
Chemische Formel	$(C_{29}H_{24}N_6O_4PRhS) * (C_4H_8O)$
Formelgewicht	758.59
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	PĪ
<i>a</i> (Å)	8.347(2)
<i>b</i> (Å)	14.353(2)
<i>c</i> (Å)	14.679(3)
α (°)	76.14(3)
β (°)	82.12(4)
γ (°)	75.29(4)
Volumen (Å ³)	1646.0(6)
Z	2
ρ (berechnet, g/cm ³)	1.531
Verwendete Strahlung (λ, Å)	Mo- K_{α} (0.71073)
Temperatur (K)	173(2)
Scanmethode	ω scans
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.682
Gesamtreflexe	12681
Symmetrieunabhängige Reflexe	7173
Einzigartige Reflexe	5115
Verwendete Reflexe	7173
<i>R</i> (int)	0.0508
θ-Scanbereich (°)	1.43 to 30.23
Indexbereiche	$-11 \le h \le 11$, $-16 \le k \le 19$,

 Tabelle 24:
 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von 5a

	$-20 \le l \le 18$
Vollstandigkeit zu $\theta_{max.}$ (%)	73.2
<i>F</i> (000)	776
$R^{[i]}, WR^2 [I > 2\sigma(I)]^{[ii]}$	0.0509, 0.0935
<i>R</i> Indizes (aller Daten), wR^2	0.0844, 0.1043
Maximum δ/σ	0.008
Max./min. Elektronendichte (e·Å ⁻³)	1.043/-0.866
Verwendete Reflexe	7173
L. S. Beschränkungen	0
Verfeinerte Parameter	520
Regressionskoeffizient F ^{2 [iii]}	0.975
Gewichtungsschema Parameter a/b ^[iv]	0.0410 / 0
F11 F11 2	0 0 0 1 1/0

^[i] $R_1 = \Sigma(||F_o| - |F_c||) / \Sigma |F_o|. - {}^{[ii]} w R^2 = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma(wF_o^4)]^{1/2}$

^[iii] S (=[Σ w(Fo²-Fc²)²]/(n-p)^{1/2}), n = Anzahl der Reflexe, p = verwendete Parameter.

^[iv] Definition von w berechnet w = $1/[\sigma^2(Fo^2) + (aP)^2 + bP]$ mit P = $(Fo^2 + 2Fc^2)/3$

Tabelle 25: Atomkoordinaten (Å * 10^4) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} (Å²) von **5a**

	Х	у	Z	U _{eq}
Rh(1)	5968(1)	2760(1)	7059(1)	18(1)
P(1)	4112(1)	2794(1)	8344(1)	19(1)
S(1)	5084(1)	2734(1)	3652(1)	25(1)
O(1)	3339(3)	2763(2)	3674(2)	33(1)
O(2)	6195(3)	1821(2)	3513(2)	31(1)
O(3)	5571(3)	3621(2)	3120(2)	31(1)
O(4)	8560(3)	1555(2)	8322(2)	41(1)
N(1)	7626(3)	2592(2)	5872(2)	20(1)
N(2)	7115(3)	2662(2)	5001(2)	20(1)

N(3)	4388(4)	3745(2)	6078(2)	18(1)
N(4)	4319(3)	3589(3)	5198(2)	20(1)
N(5)	4910(4)	1851(3)	5523(2)	20(1)
N(6)	3335(4)	1907(3)	5940(2)	32(1)
C(1)	8462(5)	2603(3)	4347(3)	26(1)
C(2)	9835(5)	2488(3)	4802(3)	28(1)
C(3)	9267(4)	2487(3)	5739(3)	24(1)
C(4)	3199(5)	4344(3)	4717(3)	26(1)
C(5)	2572(5)	4989(4)	5276(3)	28(1)
C(6)	3348(5)	4608(3)	6110(3)	23(1)
C(7)	3318(6)	968(4)	6316(3)	38(1)
C(8)	4808(6)	324(4)	6138(3)	38(1)
C(9)	5821(6)	903(4)	5627(3)	31(1)
C(10)	5354(4)	2722(3)	4914(2)	19(1)
C(11)	7516(5)	2011(3)	7854(3)	26(1)
C(12)	3544(4)	1609(3)	8788(2)	21(1)
C(13)	4548(5)	763(4)	8542(3)	31(1)
C(14)	4187(6)	-149(4)	8905(3)	37(1)
C(15)	2812(6)	-236(4)	9522(3)	35(1)
C(16)	1779(6)	602(4)	9765(3)	35(1)
C(17)	2127(5)	1515(4)	9393(3)	29(1)
C(18)	4822(4)	3087(3)	9343(3)	21(1)
C(19)	6074(5)	3602(4)	9180(3)	31(1)
C(20)	6579(6)	3886(4)	9917(3)	39(1)
C(21)	5856(6)	3652(4)	10808(3)	38(1)
C(22)	4604(6)	3148(4)	10984(3)	35(1)
C(23)	4083(5)	2866(3)	10251(3)	29(1)
C(24)	2104(4)	3669(3)	8179(2)	20(1)
C(25)	999(5)	3499(4)	7628(3)	25(1)
C(26)	-447(5)	4200(4)	7408(3)	32(1)
C(27)	-828(5)	5065(4)	7726(3)	39(1)
C(28)	257(6)	5238(4)	8263(4)	41(1)
C(29)	1723(5)	4543(3)	8497(3)	31(1)
O(5)	10670(8)	-1895(5)	8284(4)	129(2)

C(30)	10614(6)	-821(4)	7763(4)	54(2)
C(31)	9358(9)	-637(6)	7061(5)	91(2)
C(32)	8383(8)	-1395(7)	7492(6)	107(3)
C(33)	9190(8)	-2064(5)	8176(6)	93(3)

Tabelle 26: Bindungsabstände von 5a

F Anhang

Atome	Bindungslängen (Å)	Atome	Bindungslängen (Å)
Rh(1)-C(11)	1.816(4)	C(14)-C(15)	1.374(6)
Rh(1)-N(1)	2.093(3)	C(14)-H(14)	0.90(5)
Rh(1)-N(3)	2.100(3)	C(15)-C(16)	1.382(7)
Rh(1)-P(1)	2.2734(13)	С(15)-Н(15)	0.93(4)
P(1)-C(12)	1.825(4)	C(16)-C(17)	1.380(6)
P(1)-C(18)	1.827(4)	С(16)-Н(16)	1.01(4)
P(1)-C(24)	1.828(4)	С(17)-Н(17)	0.95(5)
S(1)-O(2)	1.441(3)	C(18)-C(23)	1.389(5)
S(1)-O(1)	1.443(3)	C(18)-C(19)	1.391(5)
S(1)-O(3)	1.447(3)	C(19)-C(20)	1.391(6)
S(1)-C(10)	1.893(4)	С(19)-Н(19)	0.92(4)
O(4)-C(11)	1.148(5)	C(20)-C(21)	1.365(6)
N(1)-C(3)	1.331(4)	C(20)-H(20)	0.98(4)
N(1)-N(2)	1.376(4)	C(21)-C(22)	1.379(6)
N(2)-C(1)	1.373(5)	C(21)-H(21)	0.98(4)
N(2)-C(10)	1.472(4)	C(22)-C(23)	1.391(6)
N(3)-C(6)	1.326(5)	C(22)-H(22)	1.02(5)
N(3)-N(4)	1.374(4)	C(23)-H(23)	0.97(4)
N(4)-C(4)	1.360(5)	C(24)-C(29)	1.389(6)
N(4)-C(10)	1.440(5)	C(24)-C(25)	1.406(5)
N(5)-N(6)	1.363(4)	C(25)-C(26)	1.381(6)
N(5)-C(9)	1.363(6)	C(25)-H(25)	0.99(5)
N(5)-C(10)	1.453(5)	C(26)-C(27)	1.377(7)
N(6)-C(7)	1.332(6)	С(26)-Н(26)	0.88(4)
C(1)-C(2)	1.358(5)	C(27)-C(28)	1.381(7)
C(1)-H(1)	0.88(4)	С(27)-Н(27)	1.03(5)

110

C(2)-C(3)	1.392(6)	C(28)-C(29)	1.393(6)
C(2)-H(2)	0.86(4)	C(28)-H(28)	0.95(5)
C(3)-H(3)	0.95(4)	C(29)-H(29)	1.06(4)
C(4)-C(5)	1.343(6)	O(5)-C(33)	1.355(7)
C(4)-H(4)	0.91(4)	O(5)-C(30)	1.539(8)
C(5)-C(6)	1.391(6)	C(30)-C(31)	1.502(8)
C(5)-H(5)	0.79(4)	C(30)-H(30A)	0.9900
C(6)-H(6)	0.99(4)	C(30)-H(30B)	0.9900
C(7)-C(8)	1.383(7)	C(31)-C(32)	1.492(10)
C(7)-H(7)	0.94(4)	C(31)-H(31A)	0.9900
C(8)-C(9)	1.362(6)	C(31)-H(31B)	0.9900
C(8)-H(8)	0.91(5)	C(32)-C(33)	1.333(10)
C(9)-H(9)	0.97(5)	C(32)-H(32A)	0.9900
C(12)-C(13)	1.385(6)	C(32)-H(32B)	0.9900
C(12)-C(17)	1.394(5)	C(33)-H(33A)	0.9900
C(13)-C(14)	1.382(6)	C(33)-H(33B)	0.9900
С(13)-Н(13)	0.91(4)		

 Tabelle 27: Ausgewählte Bindungswinkel von 5a

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
C(11)-Rh(1)-N(1)	92.24(14)	C(15)-C(14)-C(13)	120.4(5)
C(11)-Rh(1)-N(3)	172.68(14)	C(15)-C(14)-H(14)	118(3)
N(1)-Rh(1)-N(3)	84.09(12)	C(13)-C(14)-H(14)	121(3)
C(11)-Rh(1)-P(1)	87.20(12)	C(14)-C(15)-C(16)	119.2(4)
N(1)-Rh(1)-P(1)	174.21(9)	C(14)-C(15)-H(15)	119(3)
N(3)-Rh(1)-P(1)	97.09(9)	C(16)-C(15)-H(15)	122(3)
C(12)-P(1)-C(18)	106.06(17)	C(17)-C(16)-C(15)	120.4(4)
C(12)-P(1)-C(24)	103.28(17)	C(17)-C(16)-H(16)	117(3)
C(18)-P(1)-C(24)	102.97(19)	C(15)-C(16)-H(16)	122(3)
C(12)-P(1)-Rh(1)	111.49(14)	C(16)-C(17)-C(12)	120.9(5)
C(18)-P(1)-Rh(1)	115.07(12)	С(16)-С(17)-Н(17)	121(3)
C(24)-P(1)-Rh(1)	116.71(12)	С(12)-С(17)-Н(17)	118(3)
O(2)-S(1)-O(1)	115.21(18)	C(23)-C(18)-C(19)	118.8(4)

O(2)-S(1)-O(3)	115.42(17)	C(23)-C(18)-P(1)	122.1(3)
O(1)-S(1)-O(3)	114.61(18)	C(19)-C(18)-P(1)	118.9(3)
O(2)-S(1)-C(10)	102.22(18)	C(18)-C(19)-C(20)	120.4(4)
O(1)-S(1)-C(10)	102.90(16)	С(18)-С(19)-Н(19)	119(2)
O(3)-S(1)-C(10)	103.92(16)	С(20)-С(19)-Н(19)	121(2)
C(3)-N(1)-N(2)	105.4(3)	C(21)-C(20)-C(19)	120.0(4)
C(3)-N(1)-Rh(1)	131.5(3)	С(21)-С(20)-Н(20)	121(2)
N(2)-N(1)-Rh(1)	122.9(2)	С(19)-С(20)-Н(20)	119(2)
C(1)-N(2)-N(1)	109.7(3)	C(20)-C(21)-C(22)	120.5(4)
C(1)-N(2)-C(10)	131.0(3)	С(20)-С(21)-Н(21)	119(3)
N(1)-N(2)-C(10)	119.2(3)	С(22)-С(21)-Н(21)	121(3)
C(6)-N(3)-N(4)	105.6(3)	C(21)-C(22)-C(23)	119.9(4)
C(6)-N(3)-Rh(1)	131.7(3)	С(21)-С(22)-Н(22)	124(3)
N(4)-N(3)-Rh(1)	122.7(3)	С(23)-С(22)-Н(22)	116(3)
C(4)-N(4)-N(3)	109.9(3)	C(18)-C(23)-C(22)	120.3(4)
C(4)-N(4)-C(10)	129.9(3)	С(18)-С(23)-Н(23)	121(3)
N(3)-N(4)-C(10)	120.2(3)	С(22)-С(23)-Н(23)	118(3)
N(6)-N(5)-C(9)	112.4(3)	C(29)-C(24)-C(25)	119.3(4)
N(6)-N(5)-C(10)	119.8(3)	C(29)-C(24)-P(1)	121.6(3)
C(9)-N(5)-C(10)	126.9(3)	C(25)-C(24)-P(1)	118.7(3)
C(7)-N(6)-N(5)	103.0(4)	C(26)-C(25)-C(24)	119.9(4)
C(2)-C(1)-N(2)	107.7(4)	С(26)-С(25)-Н(25)	118(2)
C(2)-C(1)-H(1)	135(2)	С(24)-С(25)-Н(25)	122(2)
N(2)-C(1)-H(1)	118(2)	C(27)-C(26)-C(25)	120.8(4)
C(1)-C(2)-C(3)	105.7(3)	С(27)-С(26)-Н(26)	123(3)
C(1)-C(2)-H(2)	127(3)	С(25)-С(26)-Н(26)	117(3)
C(3)-C(2)-H(2)	127(3)	C(26)-C(27)-C(28)	119.6(5)
N(1)-C(3)-C(2)	111.5(3)	С(26)-С(27)-Н(27)	120(3)
N(1)-C(3)-H(3)	119(2)	С(28)-С(27)-Н(27)	120(3)
C(2)-C(3)-H(3)	130(2)	C(27)-C(28)-C(29)	120.8(5)
C(5)-C(4)-N(4)	107.5(4)	C(27)-C(28)-H(28)	120(3)
C(5)-C(4)-H(4)	135(3)	C(29)-C(28)-H(28)	119(3)
N(4)-C(4)-H(4)	118(3)	C(24)-C(29)-C(28)	119.6(4)
C(4)-C(5)-C(6)	106.6(4)	С(24)-С(29)-Н(29)	121(2)

C(4)-C(5)-H(5)	130(3)	С(28)-С(29)-Н(29)	120(2)
C(6)-C(5)-H(5)	123(3)	C(33)-O(5)-C(30)	105.5(5)
N(3)-C(6)-C(5)	110.4(4)	C(31)-C(30)-O(5)	103.0(5)
N(3)-C(6)-H(6)	122(2)	С(31)-С(30)-Н(30А)	111.2
C(5)-C(6)-H(6)	128(2)	O(5)-C(30)-H(30A)	111.2
N(6)-C(7)-C(8)	113.0(4)	С(31)-С(30)-Н(30В)	111.2
N(6)-C(7)-H(7)	113(3)	O(5)-C(30)-H(30B)	111.2
C(8)-C(7)-H(7)	134(3)	H(30A)-C(30)-H(30B)	109.1
C(9)-C(8)-C(7)	105.3(5)	C(32)-C(31)-C(30)	102.4(6)
C(9)-C(8)-H(8)	127(3)	C(32)-C(31)-H(31A)	111.3
C(7)-C(8)-H(8)	128(3)	C(30)-C(31)-H(31A)	111.3
C(8)-C(9)-N(5)	106.2(4)	C(32)-C(31)-H(31B)	111.3
C(8)-C(9)-H(9)	136(3)	C(30)-C(31)-H(31B)	111.3
N(5)-C(9)-H(9)	118(3)	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.2
N(4)-C(10)-N(5)	109.3(3)	C(33)-C(32)-C(31)	110.1(5)
N(4)-C(10)-N(2)	110.5(3)	C(33)-C(32)-H(32A)	109.6
N(5)-C(10)-N(2)	108.2(3)	C(31)-C(32)-H(32A)	109.6
N(4)-C(10)-S(1)	111.0(2)	C(33)-C(32)-H(32B)	109.6
N(5)-C(10)-S(1)	109.1(2)	C(31)-C(32)-H(32B)	109.6
N(2)-C(10)-S(1)	108.7(2)	H(32A)-C(32)-H(32B)	108.2
O(4)-C(11)-Rh(1)	176.3(3)	C(32)-C(33)-O(5)	113.0(6)
C(13)-C(12)-C(17)	117.7(4)	C(32)-C(33)-H(33A)	109.0
C(13)-C(12)-P(1)	120.3(3)	O(5)-C(33)-H(33A)	109.0
C(17)-C(12)-P(1)	122.0(3)	C(32)-C(33)-H(33B)	109.0
C(14)-C(13)-C(12)	121.3(4)	O(5)-C(33)-H(33B)	109.0
С(14)-С(13)-Н(13)	121(3)	H(33A)-C(33)-H(33B)	107.8
С(12)-С(13)-Н(13)	118(3)		

G Literatur

- ^[1] [^{1a]} J. F. Young, J. A. Osborne, F. H. Jardine, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1965, 131-132. ^[1b] J. A. Osborne, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A) 1966, 1711-1733. ^[1c] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A) 1968, 3133-3142.
- ^[2] W. S. Knowles, Acc. Chem. Res. **1983**, 16, 106-112.
- ^[3] [^{3a]} H. Bahrmann, B. Cornils, W. Konkol, W. Lipps, **1985** Ger. Offen. 3.412.335. ^[3b]
 H. Bach, B. Cornils, W. Gick, H. D. Hahn, W. Konkol, E. Wiebus, **1986** Ger. Offen. 3.640.614. ^[3c] W. A. Hermann, C. W. Kohlpainter, Angew. Chem. **1993**, 105, 1588-1609; Angew. Chem. Int. Ed. **1993**, 32, 1524-1545.
- ^[4] [^{4a]} D. Forster, *Adv. Organomet. Chem.* 1979, *17*, 255-267. D. Forster, T.W. Dekleva, *J. Chem. Educ.* 1986, *63*, 204-206. [^{4b]} F. E. Paulik, A. Hershman, W. R. Knox, J. F. Roth 1973 US-Patent 3.769.329.
- ^[5] Im Rahmen dieser Arbeit wird die Nomenklatur für Trispyrazolylborat-Liganden und ihre Komplexe, wie sie von S. Trofimenko eingeführt wurde, verwendet. Tp' bezeichnet Tp-Liganden mit unterschiedlichen Substituenten.
- ^[6] ^[6a] S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 1842-1844. ^[6b] S. Trofimenko, Chem. Rev. 1993, 93, 943-980. ^[6c] S. Trofimenko, Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands, Imperial College Press, London, 1999.
- ^[7] Beim Versuch Lewis-saure [Tp*ZrCl₂]⁺ Komplexe darzustellen, wurde der Tp*-Ligand selbst bei tiefer Temperatur rasch zerstört.
- ^[8] [^{8a]} D. L. Reger, M. E. Tarquini, *Inorg. Chem.* 1983, 22, 1064-8. ^[8b] D. Schramm
 Diplomarbeit, Heinrich Heine Universität Düsseldorf, September 1997.
- ^[9] ^[9a] N. F. Borkett, M. I. Bruce, J. Organomet. Chem. **1974**, 65, C51-C52. ^[9b] D. J.

O'Sullivan, F. J. Lalor, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, C47. – ^[9c] M. Cocivera, T. J. Desmond, G. Ferguson, B. Kaitner, F. J. Lalor, D. J. O'Sullivan, Organometallics **1982**, *1*, 1125-1132.

- [10] [10a] M. Berghahn *Diplomarbeit*, Heinrich Heine Universität Düsseldorf, Februar 1998. –
 [10b] W. Kläui, M. Berghahn, G. Rheinwald, H. Lang, *Angew. Chem.* 2000, *112*, 2590-2592; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, *39*, 2464-2466.
- S. Juliá, J. M. del Mazo, L. Avila, J. Elguero, J. Org. Prep. Proceed. Int. 1984, 16, 299-307.
- ^[12] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1993**.
- ^[13] [^{13a]} C. Janiak, L. Braun, F. Girgsdies, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1999, 3133-3136. –
 ^[13b] C. Janiak, Main Group Met. Chem. 1997, 21, 33-49.
- ^[14] S. May, P. Reinsalu, J. Powell, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1582-1589.
- ^[15] M. J. Lawrenson, **1971** Ger. Offen. 2.058.814; Chem. Abstr. 75:109845d.
- ^[16] C. K. Ghosh, W. A. G. Graham, J. Am. Chem. Soc. **1987**, 109, 4726-4727.
- ^[17] U. E. Bucher, A. Currao, R. Nesper, H. Rüegger, L. M. Venanzi, E.Younger, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 66-74.
- ^[18] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie*, 2nd ed.; Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- ^[19] M. Moszner, S. Wolowiec, A. Trösch, H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 2000, 595, 178-185.
- [20] E. Del Ministro, O. Renn, H. Rüegger, L. M. Venanzi, U. Burckhardt, V. Gramlich, *Inorg. Chim. Acta* 1995, 240, 631-639.
- ^[21] [^{21a]} H. V. R. Dias, H.-L. Lu, R. E. Ratcliff, S. G. Bott, *Inorg. Chem.* 1995, *34*, 1975-1976. ^[21b] H. V. R. Dias, J. D. Gorden, *Inorg. Chem.* 1996, *35*, 318-324. ^[21c] H. V. R. Dias, W. Jin, H.-J. Kim, H.-L. Lu, *Inorg. Chem.* 1996, *35*, 2317-2328. ^[21d] H. V. R.

Dias, H.-J. Kim, H.-L. Lu, K. Rajeshwar, N. R. de Tacconi, A. Derecskei-Kovacs, D. S. Marynick, *Organometallics* **1996**, *15*, 2994-3003.

- [22] R. G. Ball, C. K. Gosh, J. K. Hoyano, A. D. McMaster, W. A. G. Graham J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989, 341-342.
- ^[23] Diese Daten stammen aus dem Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) [{HTp*Rh(CO)₂}BF₄] Ref.-code: JAHNIP, [Tp^{CF3,Me}Rh(CO)₂] Ref.-code: TIWWOL.
- M. C. Nicasio, M. Paneque, P. J. Pérez, A. Pizzano, M. L. Poveda, L. Rey, S. Sirol, S. Taboada, M. Trujillo, A. Monge, C. Ruiz, E. Carmona, *Inorg. Chem.* 2000, *39*, 180-188.
- [25] A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, G. P. A. Yap, S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* 1997, 36, 5097-5103.
- M. Akita, K. Ohta, Y. Takahashi, S. Hikichi, Y. Moro-oka, Organometallics 1997, 16, 4121-4128.
- D. Sanz, M. D. Santa María, R. M. Claramunt, M. Cano, J. V. Heras, J. A. Campo, F. A.
 Ruíz, E. Pinilla, A. Monge, *J. Organomet. Chem.* 1996, *526*, 341-350.
- ^[28] M. Cocivera, G. Ferguson, B. Kaitner, F. J. Lalor, D. J. O'Sullivan, M. Parvez, B. Ruhl, *Organometallics* **1982**, *1*, 1132-1139.
- $^{[29]}$ M(3) ist der Mittelpunkt der C(10) C(10a) Bindung.
- ^[30] T. P. E. Auf der Heyde, H.-B. Bürgi, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3970-3981.
- ^[31] T. P. E. Auf der Heyde, H.-B. Bürgi, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3982-3989.
- [^{32]} M. Paneque, S. Sirol, M. Trujillo, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, E. Carmona,
 Angew. Chem. 2000, *112*, 224-227; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, *39*, 218-221.
- ^[33] N. G. Connelly, D. J. H. Emslie, B. Metz, A. G. Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1996**, 2289-2290.
- ^[34] V. Chauby, C. S. Le Berre, P. Kalck, J.-C. Daran, G. Commenges, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 6354-6355.

- ^[35] [^{35a]} B. Borak, A. M. Trzeciak VIth Regional Seminar of PhD-Students on Organometallic and Organophosphorous Chemistry, 2000, Karpacz, Poland. – ^[35b] A. M. Trzeciak persönliche Mitteilung.
- ^[36] J. Chatt, J. M. Davidson, J. Chem. Soc. 1965, 843-855.
- ^[37] [^{37a]} C. L. Hill, Activation and Functionalization of Alkanes, Wiley, New York, 1989. –
 [^{37b]} J. A. Davies, P. L. Watson, A. Greenberg, J. F. Liebman, Selective Hydrocarbon Activation, VCH Publishers, New York, 1990. ^[37c] J. B. Asbury, K. Hang, J. S. Yeston, J. G. Cordaro, R. G. Bergman, T. Lian, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 12870-12871.
- ^[38] A. H. Janowicz; R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. **1982**, 104, 352-354.
- ^[39] [^{39a]} J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 3723-3725. ^[39b] W. D. Jones, F. J. Feher, J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 1650-1663. ^[39c] W. D. Jones, F. J. Feher, Acc. Chem. Res. 1989, 22, 91-100. ^[39d] N. Dunwoody, S.-S. Sun, A. J. Lees, Inorg. Chem. 2000, 39, 4442-4451.
- ^[40] [^{40a]} C. K. Ghosh, W. A. G. Graham, J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 375-376. [^{40b]} P. E. Bloyce, J. Mascetti, A. J. Rest, J. Organomet. Chem. 1993, 444, 223-233. [^{40c]} J. S. Yeston, B. K. McNamara, R. G. Bergman, C. B. Moore, Organometallics 2000, 19, 3442-3446. [^{40d]} C. Slugovc, I. Padilla-Martínez, S. Sirol, E. Carmona Coord. Chem. Rev. 2001, 213, 129-157.
- ^[41] S. E. Bromberg; T. Lian; R. G. Bergman; C. B. Harris, J .Am. Chem. Soc. 1996, 118, 2069-72.
- ^[42] A. A. Purwoko, D. P. Drolet, A. L. Lees, J. Organomet. Chem. **1995**, 504, 107-113.
- ^[43] J. S. Valentine, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1973**, 857-858.
- ^[44] W. D. Jones, F. J. Feher, J. Am. Chem. Soc. **1986**, 108, 4814-4819.
- ^[45] [^{45a]} B. J. Fisher, R. Eisenberg, *Organometallics*, **1983**, *2*, 764-767. ^[45b] A. J. Kunin, R. Eisenberg *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 535-536. ^[45c] A. J. Kunin, R. Eisenberg, *Or*-

ganometallics 1988, 7, 2124-2129.

- ^[46] ^[46a] T. Sakakura, M. Tanaka, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987, 758-759. ^[46b] T. Sakakura, M. Tanaka, Chem. Lett. 1987, 249-252. ^[46c] T. Sakakura, K. Sasaki, M. Tokunaga, K. Wada, M. Tanaka, Chem. Lett. 1988, 155-158. ^[46d] T. Sakakura, T. Sodeyama, K. Sasaki, K. Wada, M. Tanaka, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 7221-7229.
- ^[47] G. P. Rosini, W. T. Boese, A. S. Goldman, J. Am. Chem. Soc. **1994**, 116, 9498-9505.
- ^[48] S. E. Boyd, L. D. Field, M. G. Partridge, J. Am. Chem. Soc. **1994**, 116, 9492-9497.
- ^[49] A. M. Trzeciak, J. J. Ziólkowski, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 883-900.
- ^[50] W. A. Herrmann, J. A. Kulpe, W. Konkol, H. Bahrmann, J. Organomet. Chem. 1990, 389, 85-101.
- ^[51] $[^{51a]}$ $L_{OMe} = [(C_5H_5)Co{P(O)(OCH_3)}_3)]. [^{51b]}$ G. Schramm, *Dissertation*, Heinrich Heine Universität, Düsseldorf, **2000**.
- ^[52] Analoge Bisacyl-rhodium(III)-Komplexe mit tripodalen Sauerstoffliganden wurden bereits von G. SCHRAMM beobachtet.^[51b]
- ^[53] GRAHAM *et al.* haben postuliert, daß ein Komplex der Zusammensetzung [Tp*Rh(CO)(COC₆H₅)(COC₂H₅)] gebildet wird, wenn [Tp*Rh(CO)(C₆H₅)(C₂H₅)] unter CO-Druck erhitzt wird, es fehlten jedoch jegliche spektroskopische Daten.^[40a]
- ^[54] Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakaro, T. K. *Techniques of Chemistry*, Vol. 2, Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification; 4. Aufl., Wiley & Sons, New York 1986.
- ^[55] H. Günther, *NMR Spectroscopy Second Edition*, Wiley, New York **1994**.
- ^[56] Lenzen, T. Molmass-32-Isotopenkalkulationsprogramm, **1997**, Version 1.60.
- ^[57] J. A. McCleverty, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1967**, *8*, 211-214.
- ^[58] E. W. Abel, M. A. Bennett, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1959**, 3178-3182.
- ^[59] J. Chatt, L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. **1957**, 4735-4741.

- ^[60] O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, J. Organomet. Chem. **1994**, 475, 99-111.
- ^[61] S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc. **1967**, 89, 6288.
- ^[62] Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, **1998**.
- ^[63] McArdle, P., J. Appl. Cryst., **1996**, 29, 306.
- ^[64] G. M. Sheldrick, SHELX97. Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), University of Göttingen, Germany 1997.
- ^[65] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A, Guagliardi,
 A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, *32*, 115–119.
- ^[66] L. Zsolnai, G. Huttner, Universität Heidelberg, Deutschland, **1994**.
- ^[67] CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [Fax: int. code + 44(1223)336-033;E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk].