

WALTER HIEBER, HELMUT HEUSINGER und OTTO VOHLER  
BILDUNG UND STRUKTUR  
VON RHODIUMCARBONYL-KOMPLEXEN<sup>1)</sup>

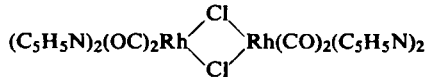
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 25. Juli 1957)

Das plan gebaute Chlorodicarbonyl-rhodium(I),  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ , reagiert entsprechend seiner 2-kernigen Struktur leicht mit N-Basen, Phosphinen und verwandten Komplexbildnern unter Entstehung von Komplexen mit der K.-Z. 4 und 6, z. B.

$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2 + 4\text{L} \longrightarrow 2\text{Rh}(\text{CO})\text{L}_2\text{Cl} + 2\text{CO}$  (L = Phosphin, Arsin),  
sowie mit Triphenylstibin:



Mit Pyridin bildet sich der 2-kernige Komplex



mit gleichfalls 6-zähligen Metallatomen. Die Nichtexistenz einer entsprechenden *o*-Phenanthrolin-Verbindung erklärt sich aus sterischen Gründen. — Sämtliche Rhodiumcarbonylchloride sind symmetrisch gebaute Molekülkomplexe, aus deren Infrarotspektren sich nähere Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse ableiten lassen.

## I. ENTSTEHUNG UND EIGENSCHAFTEN VON CHLORO-CARBONYL-RHODIUM(I)-KOMPLEXEN

### 1. Komplexe mit Phosphinen, Arsinen und Stibinen

Anschließend an die Reaktionen von  $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{J}_2$ <sup>1)</sup> wurden die Untersuchungen mit Komplexbildnern wie N-Basen, Phosphinen und Homologen auf das *Rhodiumcarbonylchlorid* ausgedehnt. Über vorläufige Ergebnisse dieser Arbeit wurde von uns bereits berichtet<sup>2)</sup>.

Das *zweikernige, eben gebaute* Rhodiumcarbonylchlorid  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  geht leicht Substitutions- und Additionsreaktionen mit geeigneten Komplexbildnern ein. Mit Triphenylphosphin und Triphenylarsin entstehen so unter Entbindung von 1 Mol.

CO/Rh monomere Komplexe vom Typ  $\begin{array}{c} \text{OC} \quad \text{PR}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Rh} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_3\text{P} \quad \text{Cl} \end{array}$  mit 4-zähligem Zentralatom; dieses Ergebnis wurde durch eine kürzlich erschienene Arbeit von L. VALLARINO<sup>3)</sup> bestätigt.

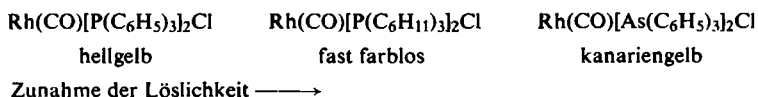
<sup>1)</sup> 86. Mittell. über Metallcarbonyle. 85. Mittell.: W. HIEBER und J. G. FLOSS, Chem. Ber. 90, 1617 [1957]. — Vgl. besonders W. HIEBER und H. HEUSINGER, J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 179 [1957].

<sup>2)</sup> W. HIEBER und H. HEUSINGER, Angew. Chem. 68, 678 [1956].

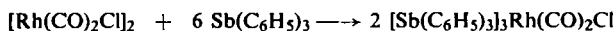
<sup>3)</sup> J. chem. Soc. [London] 1957, 2287 (vgl. auch S. 2473).

Ebenso bildet Tricyclohexylphosphin eine Verbindung obigen Bautyps. Bemerkenswerterweise ist dieses Chloro-carbonyl-bis-[tricyclohexylphosphin]-rhodium(I) in Lösung nicht stabil, sondern spaltet teilweise wieder das Phosphin ab.

Bei der Bildung dieser Verbindungen wird das dimere Carbonylchlorid aufgespalten und die freiwerdende Koordinationsstelle durch den Liganden abgesättigt; zusätzlich wird noch 1 Mol. CO abgespalten, während ein Ersatz des zweiten Mol. CO nicht möglich ist. Die in indifferenten Mitteln wie Benzol löslichen Substanzen unterscheiden sich hinsichtlich Löslichkeit und Farbe:



Die Umsetzung von Triphenylstibin mit Rhodiumcarbonylchlorid dagegen führt nicht, wie in der zitierten Arbeit<sup>3)</sup> angenommen, zu einem der Phosphin- und Arsin-Verbindung analog gebauten Komplex, sondern ergibt ohne CO-Abspaltung das in violettrotten Nadeln kristallisierende Chloro-dicarbonyl-tris-[triphenylstibin]-rhodium(I) mit 6-zähligem Zentralatom:



Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Dioxan ergab den einkernigen Bau der Verbindung; auch hier findet also eine Aufspaltung des dimeren Rhodiumcarbonylchlorids statt. Im Gegensatz zu seinen Homologen Triphenylphosphin und -arsin werden aber durch Triphenylstibin ohne Kohlenoxydsubstitution die 3 Liganden unter Ausbildung eines Komplexes mit der Koordinationszahl 6 nur angehängt.

Der Strukturunterschied gegenüber den Triphenylphosphin- und -arsin-Verbindungen macht sich auch in der Farbe und Beständigkeit bemerkbar. Während erstere gelbe, stabile Komplexe darstellen, ist der Stibinkomplex violettrot; seine tiefroten Lösungen in Benzol und Dioxan unterliegen einer, wenn auch langsamen Zersetzung, insbesondere bei Temperaturerhöhung. Leitfähigkeitsmessungen in Dimethylformamid sprechen für die Nichtelektrolytstruktur der Verbindung; die Leitfähigkeit nimmt indessen infolge der erwähnten Zersetzung langsam zu.

Mit Jod-Pyridin läßt sich zum Unterschied von den meisten Edelmetallcarbonylen das Kohlenoxyd quantitativ in Freiheit setzen.

## 2. Verhalten gegenüber N-Basen

Zum Unterschied von Triphenylphosphin und seinen Homologen reagiert *Triphenylamin* in benzolischer oder ätherischer Lösung, wie zu erwarten, *nicht* mit Rhodiumcarbonylchlorid.

Mit *Pyridin* entsteht *ohne Abspaltung von Kohlenoxyd* unter *Addition* von 2 Moll. Base das in gelben, säulenförmigen Kristallen anfallende Chloro-dicarbonyl-dipyridinrhodium(I),  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}$ . Die Verbindung ist in indifferenten Mitteln beschränkt löslich, kann hieraus jedoch wegen der, wenn auch langsamen Zersetzung

der Substanz nicht umkristallisiert werden. Auch im festen Zustand gibt die Verbindung langsam Pyridin und Kohlenoxyd ab. Infolgedessen war auch eine Molekulargewichtsbestimmung nicht möglich. In polaren Mitteln wie Dimethylformamid, Aceton u. ä. konnte trotz der nur geringen Löslichkeit der *Nichtelektrolytcharakter* der Verbindung noch eindeutig festgestellt werden.

Die Reaktion von Rhodiumcarbonylchlorid mit *o*-Phenanthrolin ergibt bemerkenswerterweise *keine definierte Substanz*. Aus benzolischer oder ätherischer Lösung der Komponenten scheidet sich teilweise ein tiefgrüner, instabiler Komplex ab, der bereits nach wenigen Minuten verschwindet und in ein undefiniertes, gelbes, amorphes Produkt übergeht. Dieses gegenüber dem sonst besonders ausgeprägten Komplexbildungsbestreben des *o*-Phenanthrolins auffallende Verhalten wird im folgenden näher diskutiert.

Bei der Reaktion mit *Piperidin* erhält man einen intensiv gelben Niederschlag, der aber nur in Lösung in Anwesenheit überschüssiger Base kurze Zeit beständig ist. Bei Entfernung des Lösungsmittels tritt Zersetzung des Komplexes unter Entfärbung ein. Das erhaltene Produkt ist nicht definiert und enthält, wie Jod-Pyridin-Zersetzung und Infrarotspektrum zeigen, kein Kohlenoxyd mehr.

Auch mit *aliphatischen Amin*en wie Äthylamin, tritt bei der Reaktion mit Rhodiumcarbonylchlorid sofort Zersetzung unter CO-Entbindung ein. Es bilden sich farblose undefinierte Produkte, neben teilweiser Abscheidung von Rhodiummetall. Das bei diesen Reaktionen abgespaltene Kohlenoxyd wird nicht als solches frei, sondern infolge Carbonylierung der im Überschuß vorhandenen Amine verbraucht.

## II. STRUKTUR DER KOMPLEXE, DISKUSSION DER BINDUNGSVERHÄLTNISSE

### 1. Allgemeine Folgerungen

*aus der Leitfähigkeit, dem magnetischen und reaktiven Verhalten*

Rhodiumcarbonylchlorid wie auch die durch Umsetzung desselben mit Phosphinen, Arsinen, Stibinen und Pyridin erhaltenen Komplexe sind, wie Leitfähigkeitsmessungen in absol. Dimethylformamid ergaben, *Nichtelektrolyte*:

Leitfähigkeitsmessungen (20°)

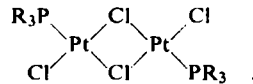
Subst.	Verdünnung $v$ [l/Mol]	spezif. Leitf. $\kappa$ [ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	molare Leitf. $\mu$ [ $\Omega^{-1}\text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$ ]
Rh(CO) <sub>2</sub> Cl	390	$5.1 \cdot 10^{-6}$	1.9
Rh(CO)[As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Cl	716	$7.4 \cdot 10^{-7}$	0.52
Rh(CO) <sub>2</sub> [Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> Cl	715	$1.1 \cdot 10^{-6}$	0.74

Wie bei den Carbonylhalogeniden selber handelt es sich somit auch bei ihren Derivaten mit Komplexligenanden um typische *Molekelkomplexe*.

Bei den *Metallcarbonylen* wird bekanntlich Struktur und Koordinationszahl weitgehend von dem Bestreben bestimmt, die Elektronenschale zur Edelgaskonfiguration

aufzufüllen. Bereits bei *Carbonylhalogeniden* dagegen und in noch stärkerem Maße bei ihren *Substitutionsprodukten* tritt das Bestreben zur Bildung stabiler *symmetrischer Konfigurationen* stark in den Vordergrund. So leitet sich vom Rhodium(I) mit seiner äußeren Elektronenkonfiguration  $4s^2 4p^6 4d^8$  ein zweikerniges, koordinativ 4-zähliges Carbonylhalogenid mit insgesamt 16 Außenelektronen ab, und es weist in den Komplexen mit Phosphin und Arsin die Koordinationszahl 4, in denen mit Pyridin und Stibin die Koordinationszahl 6 auf, wie im folgenden noch näher dargelegt wird.

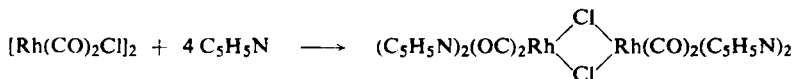
Die nichtionogenen Komplexe des Rhodiumcarbonylchlorids mit Phosphinen und Homologen sind, wie dieses selbst, *diamagnetisch*; der Pyridinkomplex weist einen geringen temperaturunabhängigen Paramagnetismus auf. Im *zweikernigen Carbonylchlorid* sind die Metallatome über Halogenbrücken verbunden, wobei jedes Halogen mit 2 Elektronenpaaren an der Bindung beteiligt ist. Die Verbindung entspricht in ihrem Bau vollkommen den Komplexen des Platins<sup>4)</sup> und Palladiums<sup>5)</sup>.



In allen diesen Fällen handelt es sich somit um Komplexe mit  $dsp^2$ -Bindung vom Typ des  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2\ominus}$ , die *plan* gebaut sind. Dasselbe gilt von den hiermit isoelektronischen, monomeren Komplexen wie  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2\text{Cl}$ .

Der *Diamagnetismus des koordinativ 6-zähligen Komplexes mit Triphenylstibin*  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{SbR}_3)_3$  kann bereits durch die nicht mehr strenge Gültigkeit der HUNDschen Regel bei den 4d-Metallen erklärt werden, denn beim Rhodium(I) mit der äußeren Elektronenkonfiguration  $4s^2 4p^6 4d^8$  wären bei 6 Liganden 2 ungepaarte Elektronen im 5d-Niveau zu erwarten. Ebenso kann auch eine Paarung der Elektronen im 6s-Niveau diskutiert werden, wie sie von R. S. NYHOLM in den ebenfalls diamagnetischen Arsinkomplexen  $[\text{Ni}(\text{diars})_3]^{2\oplus}$ <sup>6)</sup> und  $\text{NiJ}_2(\text{diarsin})_2$ <sup>7)</sup>, die mit dem Rhodium-stibin-Komplex isoelektronisch sind, angenommen wird.

Auch der erwähnte *Pyridinkomplex* muß als Anlagerungsprodukt von 2 Moll. Pyridin an das *plan* gebaute Rhodiumcarbonylchlorid aufgefaßt werden. Es ist nahelegend, auch diese Verbindung als symmetrischen, zweikernigen Komplex mit Koordinationszahl 6 der Metallatome zu formulieren. Bei ihrer Bildung aus dem  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$  findet gleichfalls ein Übergang von der ebenen 4er- zur oktaedrischen 6er-Koordination statt.



Der bei dieser Verbindung gefundene, geringe, temperaturunabhängige Paramagnetismus dürfte eine Kristalleigenschaft darstellen und ist auf jeden Fall nicht auf die

4) Vgl. J. CHATT und F. G. MANN, J. chem. Soc. [London] 1939, 1622.

5) Vgl. F. G. MANN und A. F. WELLS, J. chem. Soc. [London] 1938, 702.

6) J. chem. Soc. [London] 1950, 2061. 7) Chem. Reviews 53, 284 [1953].

Anwesenheit ungepaarter Elektronen zurückzuführen. In letzterem Falle müßte ein ganz erheblich größerer temperaturabhängiger Paramagnetismus gefunden werden. Daß keine ungepaarten Elektronen auftreten, ist analog zu erklären wie bei der genannten Stibinverbindung.

Die dimere Struktur erklärt zudem die zum Unterschied von der Stibinverbindung schwere Löslichkeit in unpolaren Mitteln, wohl auch die bereits im festen Zustand zu beobachtende Zersetzlichkeit unter Pyridinabspaltung. Die Pyridinmolekeln befinden sich jeweils in *trans*-Stellung; ein räumlicher Stellungswechsel während der Additionsreaktion erscheint im Hinblick auf die Bindungsart des CO-Liganden, dem Vorliegen eines mesomeren Doppelbindungsanteils zwischen Rh- und C-Atom, unwahrscheinlich.

Aus dieser Anlagerung der Stickstoffbasen in *trans*-Stellung erklärt sich schließlich auch die zunächst auffallende *Nichtexistenz einer stabilen o-Phenanthrolin-Verbindung*. Die Anlagerung der zweizähligen Base an die beiden Rhodiumzentren des plangebauten Carbonylchlorids, wie sie beim Pyridin ohne weiteres eintritt, wird beim *o*-Phenanthrolin mit dem festgelegten N-N-Abstand aus *sterischen* Gründen verhindert. Damit wird verständlich, daß das Pyridin in der genannten 2-kernigen Verbindung durch *o*-Phenanthrolin nicht zu ersetzen ist, wie es sonst — z. B. beim Ruthenium — leicht möglich ist.

*Triphenylamin* reagiert auf Grund seines ebenen Baues nicht mehr mit  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ , da das zur Bindung notwendige Elektronenpaar am Stickstoff über das mesomere System verschmiert ist.

## 2. Folgerungen aus Infrarot-Absorptionsmessungen<sup>8)</sup>

Die Anwendung von Symmetriebetrachtungen und Auswahlregeln mit Hilfe der Gruppentheorie auf das  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  führt zu der in Tab. 1 wiedergegebenen Schwingungsrassenaufteilung. Im nahen und mittleren Infrarot sind demnach 2 aktive C—O-Valenz-, 3 C—O-Deformations- und 2 Rh—C-Valenzschwingungen zu erwarten.

Tab. 1. Normalschwingungen des  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ,  $D_{2h}$

Rasse	Aktivität	Skelettschwingungen			$\Gamma$	C—O-Schwingungen
		$\omega(\text{Rh}-\text{Cl})$	$\omega(\text{Rh}-\text{C})$	$\Delta$		
$A_g$	Ra	1	1	2	—	$1\nu + 1\delta$
$A_u$	i. a.	—	—	—	1	$1\gamma$
$B_{1g}$	Ra	1	1	1	—	$1\nu + 1\delta$
$B_{1u}$	IR	—	—	—	2	$1\gamma$
$B_{2g}$	Ra	—	—	—	1	$1\gamma$
$B_{2u}$	IR	1	1	1	—	$1\nu + 1\delta$
$B_{3g}$	Ra	—	—	—	1	$1\gamma$
$B_{3u}$	IR	1	1	1	—	$1\nu + 1\delta$

( $\omega, \nu$  = Valenzschwingungen;  $\Delta, \delta$  = Deformationsschwingungen, symmetrisch zur Molekelebene;  $\Gamma, \gamma$  = Deformationsschwingungen, antisymmetrisch zur Molekelebene)

<sup>8)</sup> Die Aufnahmen und Auswertungen der IR-Spektren wurden von Dr. rer. nat. O. VOHLER ausgeführt (vgl. Dissertat., Techn. Hochschule München 1957). W. Hieber.

In dem Absorptionsspektrum des in KBr eingebetteten festen Rhodiumcarbonylchlorids (Abbild. 2) sind die intensiven Banden bei 2015 und 2076  $\text{cm}^{-1}$  ohne weiteres als Valenzschwingungen der endständigen C—O-Gruppen identifizierbar, und als solche gehören sie zu den Rassen  $B_{2u}$  und  $B_{3u}$ . Die Absorptionsbanden bei 594 und 472  $\text{cm}^{-1}$  weisen bei der mit KBr-Optik erzielbaren Auflösung keine erkennbare Rotationsstruktur auf, so daß zur Entscheidung, ob es sich dabei um C—O-Deformations- oder um Rh—C-Valenzschwingungen handelt, Reaktionsprodukte des Rhodiumcarbonylchlorids mit Phosphin und Arsin herangezogen wurden.

Diese monomeren Verbindungen vom Typ  $\text{Rh}(\text{CO})\text{L}_2\text{Cl}$  lassen, abgesehen von derselben räumlichen Anordnung, auch in erster Näherung gleiche Bindungsverhältnisse erwarten, da Phosphine, Arsine und Stibine bekanntlich trotz verschiedener Dipolmomente<sup>9)</sup> in ähnlicher Weise gebunden werden. Wie im  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  besitzt das Rhodium auch hier tetragonal planare  $dsp^2$ -Konfiguration, und auf Grund ihrer dielektrischen Eigenschaften<sup>3)</sup> dürften  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2\text{Cl}$  und  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{AsR}_3)_2\text{Cl}$  als *trans*-Isomere stabil sein.

Die *Schwingungsanalyse* führt allerdings für beide Isomere zur gleichen Anzahl infrarotaktiver Schwingungsformen (Tab. 2), so daß die Infrarotspektroskopie zunächst keine hinreichende Bestätigung für die bevorzugte Existenz der *trans*-Verbindung zu bringen scheint.

Tab. 2. Schwingungen der  $\text{Rh}(\text{CO})\text{L}_2\text{Cl}$ -Verbindungen \*)

I. *cis*-Form,  $C_s$

Rasse	Aktivität	Skelettschwingungen				$\Gamma$	C—O-Schwingungen
		$\omega(\text{Rh—L})$	$\omega(\text{Rh—Cl})$	$\omega(\text{Rh—C})$	$\Delta$		
A'	Ra, IR	2	1	1	3	—	$1\nu + 1\delta$
A''	Ra, IR	—	—	—	—	2	$1\gamma$

II. *trans*-Form,  $C_{2v}$

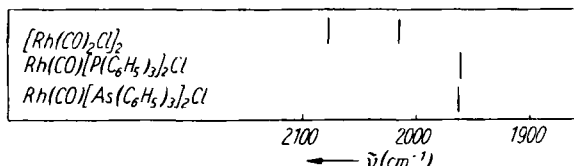
A <sub>1</sub>	Ra, IR	1	1	1	1	—	$1\nu$
A <sub>2</sub>	Ra	—	—	—	—	—	—
B <sub>1</sub>	Ra, IR	1	—	—	2	—	$1\delta$
B <sub>2</sub>	Ra, IR	—	—	—	—	2	$1\gamma$

\*) Ohne Berücksichtigung der inneren Schwingungen der Liganden L.

Indessen sind sowohl im Rhodiumcarbonylchlorid als auch in den untersuchten  $\text{Rh}(\text{CO})\text{L}_2\text{Cl}$ -Verbindungen je Rh-Atom 4 nichtbastardisierte 4d-Elektronenpaare partiell zur Ausbildung von  $d\pi$ - $p\pi$ -Doppelbindungen verfügbar, und zwar im  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  für zwei Rh—C- und im  $\text{Rh}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}$  für eine Rh—C- und zwei Rh—P-Bindungen. Die in den IR-Absorptionsspektren (Tab. 3) beobachtete Frequenzerniedrigung der C—O-Valenzschwingung in den Phosphin- und Arsin-Verbindungen (Abbild. 1) kann in der Weise gedeutet werden, daß in der Rh—P-Bindung der meso-

<sup>9)</sup> E. BERGMANN und W. SCHÜTZ, Z. physik. Chem., Abt. B 19, 410 [1932].

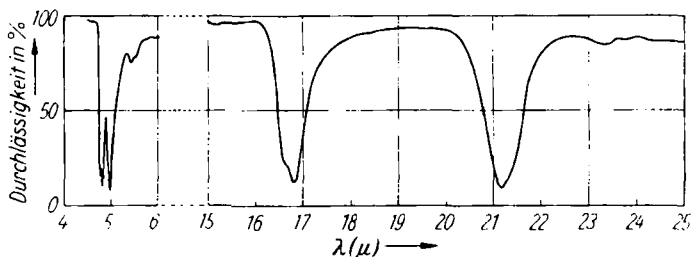
meren Doppelbindungsstruktur infolge der geringeren Tendenz der Phosphine zur Entwicklung von Me—P-Doppelbindungen ein weit geringeres Gewicht zukommt als in der Rh—C-Bindung. Einen Schluß auf das bevorzugte Vorhandensein des *cis*- oder *trans*-Isomeren läßt die Verschiebung der C—O-Valenzschwingung nicht ohne weiteres zu, jedoch scheint die relativ große Differenz der C—O-Valenzschwingungen im reinen Carbonyljodid und dem Phosphinprodukt in Übereinstimmung mit den dielektrischen Eigenschaften die *trans*-Form zu begünstigen.



Abbild. 1. C—O-Valenzschwingungen in Rhodium-CO-Komplexen

Neben den inneren Schwingungen des Phosphins bzw. Arsins werden im mittleren Infrarot Absorptionsbanden bei 574, 548 und 454  $\text{cm}^{-1}$  im Spektrum des Phosphinprodukts und bei 570, 541, 504 und 465 (?)  $\text{cm}^{-1}$  im  $\text{Rh}(\text{CO})[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}$  gefunden. Die intensivste dieser Banden bei 574 bzw. 570  $\text{cm}^{-1}$  entspricht offenbar der 594  $\text{cm}^{-1}$ -Bande des  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  und kann wegen der in gleicher Richtung wie bei den C—O-Valenzschwingungen erfolgenden Frequenzverschiebung als C—O-Deformationsschwingung angesprochen werden.

Wegen der Maskierung durch die Phosphin- bzw. Arsingruppen konnte jedoch keine intensive Absorption gefunden werden, die in *eindeutiger* Weise der 472.3  $\text{cm}^{-1}$ -Bande des Rhodiumcarbonylchlorids zuzuordnen war — die Absorption bei 454  $\text{cm}^{-1}$  (bzw. 465  $\text{cm}^{-1}$ ) erscheint mit zu geringer Intensität —, so daß die Identifizierung dieser Schwingung als Rh—C-Valenz- oder C—O-Deformationsschwingung noch unterbleiben muß.



Abbild. 2. IR-Spektrum von  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ , als Festschmelze in KBr eingepreßt

Ein direkter Vergleich ist nur innerhalb der Komplexe mit derselben Koordinationszahl zulässig, da sich nach PAULING die  $\text{dsp}^2$ - und  $\text{d}^2\text{sp}^3$ -Bindung hinsichtlich ihrer Stärke unterscheiden, so daß an dieser Stelle auf die Diskussion der Spektren der oktaedrischen Komplexe verzichtet wird.

Tab. 3. IR-Schwingungsfrequenzen

[Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> , fest in KBr (vgl. Abbild. 2)			Rh(CO)[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Cl *)		
$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Int.	Bemerkungen	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Int.	Bemerkungen
2089	m		1960	ss	v (C—O)
2076	s	v (C—O)			
2015	ss	v (C—O)			
600.3	w(sh)				Rh(CO)[As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Cl *)
594.0	ss				
472.3	ss		1963	ss	v (C—O)
428.7	w(bb)				
420.9	ww(b)				

ss: sehr stark, s: stark, m: mittel, w: schwach, ww: sehr schwach, bb: sehr breit, b: breit, sh: Schulter.

\*) Fest in KBr, Werte nur für C—O-Valenzschwingungsgebiet.

Für die Unterstützung unserer Arbeiten sprechen wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE unseren verbindlichsten Dank aus.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Das als Ausgangsmaterial verwendete *Rhodiumcarbonylchlorid* wurde nach dem Hochdruckverfahren<sup>10)</sup> aus wasserfreiem Rhodium(III)-chlorid dargestellt. Es erwies sich als *diamagnetisch*; es wurde in kristallinem Zustand vermessen, da beim Pulverisieren geringe, durch einen Ferromagnetismus störende Verunreinigung an Rh-Metall auftritt. Ein quantitativer Wert kann aus diesem Grund nicht angegeben werden.

*Chloro-carbonyl-bis-[tricyclohexylphosphin]-rhodium(I)*: 200 mg *Rh(CO)<sub>2</sub>Cl* werden mit 1 g *Tricyclohexylphosphin* in Benzol-Lösung 4 Stdn. auf 60° erwärmt; die Analyse des entbundenen Gases ergab 0.9 Mol. CO/Rh. Nach Eindunsten der Lösung auf 10 ccm i. Vak. wird die Substanz durch Ätherzusatz gefällt. Das Rohprodukt muß aus Benzol, dem 100 mg *Tricyclohexylphosphin* zugesetzt sind, umkristallisiert werden. Die in fast farblosen Kristallen anfallende Verbindung ist in Benzol gut, aber unter teilweiser Abspaltung des Liganden löslich, in Äther und Petroläther dagegen schwer löslich.

Rh(CO)[P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Cl (727.2) Ber. Rh 14.15 C 61.13 H 9.15 Cl 4.87  
Gef. Rh 14.20 C 60.89 H 8.96 Cl 4.70

Die entsprechende Triphenylphosphin- und -arsin-Verbindung wurde analog dargestellt und ihre monomere Struktur durch ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung festgestellt. Ihre Eigenschaften sind in der oben zitierten Arbeit<sup>3)</sup> näher charakterisiert.

*Chloro-dicarbonyl-tris-[triphenylstibin]-rhodium(I)*: 100 mg *Rh(CO)<sub>2</sub>Cl* und 600 mg *Triphenylstibin* werden getrennt in Äther gelöst und filtriert. Diese Lösungen vereinigt man auf einer G3-Fritte, wobei ein vorzeitiges Ablaufen durch geringen Stickstoffgedruck verhindert wird. Das Reaktionsgemisch färbt sich momentan tiefrot, und es scheiden sich nach kurzer Zeit tiefrote, nadelförmige Kristalle ab, die nach dem Absaugen mit Äther nachgewaschen und auf der Fritte getrocknet werden. Die Substanz läßt sich nur sehr schwer um-

<sup>10)</sup> W. HIEBER und H. LAGALLY, Z. anorg. allg. Chem. **251**, 96 [1943].



krystallisieren, da sie in Lösung, insbesondere in der Wärme, wenig stabil ist. In der oben angegebenen Weise kann sie sofort in reiner Form erhalten werden. Sie ist in Benzol und Dioxan gut, dagegen in Äther und Petroläther schwer löslich.

In einer gesonderten Probe wurde die Reaktion unter denselben Bedingungen wie oben in einem Schlenk-Rohr durchgeführt. Wie die nachfolgende Analyse ergab, tritt keine CO-Entbindung auf.

Zur Jod-Pyridin-Zersetzung wurde die Substanz in einem Einschmelzrohr 3 Stdn. auf 100° erhitzt.

181.8 mg Subst.: 6.8 ccm CO + CO<sub>2</sub>, entspr. 2.08 Mol CO/Rh.

Zur Chlorbestimmung wurde die Methode von K. BÜRGER herangezogen<sup>11)</sup>. Zur Rh-Bestimmung wurde die Substanz vorsichtig i. Hochvak. zersetzt und anschließend im Sauerstoff- und schließlich im Wasserstoffstrom geglüht.

Rh(CO)<sub>2</sub>[Sb(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>Cl (1253.6) Ber. Rh 8.21 C 53.62 H 3.62 Cl 2.83  
Gef. Rh 8.49 C 53.91 H 3.79 Cl 2.92  
Mol.-Gew. 1145 (in Dioxan)

Magnetische Messung: Bei 290°K:  $\chi_g = -0.29 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^3\text{g}^{-1}] \pm 5\%$   
 $\chi_{\text{Mol}} = -260 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^3\text{Mol}^{-1}]$

Bei 77°K keine Veränderung.

*Chloro-dicarbonyl-dipyridin-rhodium(I)*: 100 mg Rh(CO)<sub>2</sub>Cl werden mit 5 ccm absol. Pyridin versetzt, und die unter lebhafter Reaktion entstehende klare, gelbe Lösung wird sofort durch eine G3-Fritte filtriert. Im Filtrat scheiden sich nach kurzer Zeit intensiv gelbe säulenförmige Kristalle ab; zur Vervollständigung der Kristallisation wird noch 6 Stdn. im Eisschrank aufbewahrt. Die Kristalle werden abgesaugt, mit Äther gewaschen und auf der Fritte getrocknet. Aus dem Filtrat kann eine zweite Fraktion gewonnen werden, die aber bereits geringe Verunreinigungen aufweist.

Die reine Substanz ist in festem Zustand weitgehend haltbar, aber bereits geringe Verunreinigungen führen zur langsamen Zersetzung unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Pyridin. Die Verbindung ist in Chloroform löslich, kann aber daraus wegen der Instabilität dieser Lösungen nicht umkristallisiert werden. In fast allen anderen Lösungsmitteln wie Benzol, Dioxan, Dimethylformamid und Äther ist sie schwer löslich. Daher konnte auch keine Molekulargewichtsbestimmung durchgeführt und der nichtionogene Bau nur qualitativ durch Leitfähigkeitsmessung sichergestellt werden.

Rh(CO)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl (352.6) Ber. Rh 29.18 C 40.85 N 7.96 Cl 10.06  
Gef. Rh 29.37 C 41.04 N 8.02 Cl 9.82

Magnetische Messung

288°K:  $\chi_g = 0.86 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^3\text{g}^{-1}] \pm 5\%$ ; 195°K:  $\chi_g = 0.92 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^3\text{g}^{-1}] \pm 5\%$ ;  
77°K:  $\chi_g = 0.90 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^3\text{g}^{-1}] \pm 5\%$ ;  
hieraus  $\chi_{g\text{Mittel}} = 0.89 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^3\text{g}^{-1}]$ ,  $\chi_{\text{Mol}} = 314 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^3\text{Mol}^{-1}] \pm 5\%$ .

*Versuch mit o-Phenanthrolin*<sup>12)</sup>: Die Reaktion von Rhodiumcarbonylchlorid mit o-Phenanthrolin wurde in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen von 35–140° untersucht. Bei Umsetzung dieser Komponenten in Benzol, Petroläther und Äther tritt bei niedriger Temperatur (etwa +5°) sofort eine tiefgrüne Lösung auf, die sich rasch

<sup>11)</sup> Chem. Fabrik 13, 218 [1940].

<sup>12)</sup> Betr. die Versuche mit Triphenylamin und aliphatischen und alicyclischen Aminen vgl. H. HEUSINGER, Dissertat., Techn. Hochschule München 1957.

unter Entfärbung zersetzt. Als Reaktionsprodukt scheidet sich eine unter dem Mikroskop uneinheitliche Substanz ab, die unter Zersetzung nur in Dimethylformamid und Methylenchlorid löslich ist.

*Infrarot-Absorptionsmessungen:* Die Absorptionsspektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Infrarot-Doppelstrahl-Spektralphotometer Modell 21 im Bereich von 2–25 $\mu$  bei Zimmertemperatur aufgenommen. Die Substanzen wurden hierfür in geeigneten Vorrichtungen<sup>13)</sup> unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit mit KBr vermischt und gepreßt.

---

<sup>13)</sup> O. VOHLER, Dissertat., Techn. Hochschule München 1957.

---

© Verlag Chemie, GmbH. 1957

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 36 35 · Fernschreiber 04 65 516 chemieverl wnh.

Gesetzt aus der Monotype-Times-Schrift; Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 190.—; Einzelheft DM 16.—. Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf eines Halbjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.