

Walter Hieber und Rudolf Kummer

## Über das Verhalten zweizähliger Phosphine und Arsine gegenüber Rhodium- und Iridiumcarbonylchlorid<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 1. August 1966)

Dimeres Rhodiumdicarbonylchlorid und polymeres Iridiumtricarbonylchlorid reagieren mit Kaliumdiphenylphosphid unter KCl-Abspaltung und Bildung von Carbonylkomplexen mit  $\mu$ -Phosphido-Brücken,  $[(OC)_2RhPR_2]_n$  und  $[(OC)_3IrPR_2]_2$  ( $R = C_6H_5$ ). Die Einwirkung von Tetraphenyldiphosphin und -diarsin,  $R_2EER_2$  ( $E = P, As$ ), auf  $[Rh(CO)_2Cl]_2$  führt über instabile Komplexe  $Cl(OC)Rh(E_2R_4)_2$  zu dimeren Verbindungen vom Typ  $[Cl(OC)RhER_2]_2$ , von denen die *cis-trans*-Isomeren isoliert werden können. Auch die entsprechenden Iridiumverbindungen wurden über den Pyridinkomplex  $Cl(OC)_2Ir\text{pyr}$  erhalten.

Alkylendiphosphine liefern mit  $[Rh(CO)_2Cl]_2$  und  $Cl(OC)_2Ir\text{pyr}$  zunächst ohne CO-Abspaltung zweikernige, instabile Komplexe vom Typ  $Cl(OC)_2MeR_2P-[CH_2]_n-PR_2Me(CO)_2Cl$  ( $Me = Rh, Ir$ ;  $R = C_6H_5$ ;  $n = 1$  und  $2$ ). Mit einem Überschuß der Phosphine entstehen die Neutralkomplexe  $Cl(OC)Rh(R_2P)_2C_2H_4$  und  $[Cl(OC)Rh(R_2P)_2CH_2]_n$  sowie die kationischen Komplexe  $[Rh\{(R_2P)_2C_2H_4\}_2]X$  und  $[OCIr\{(R_2P)_2CH_2\}_2]X$  ( $X = Cl, PF_6$ ).

In Fortführung der Arbeiten über das komplexchemische Verhalten von Rhodiumdicarbonylchlorid<sup>2)</sup> und Iridiumtricarbonylchlorid<sup>3)</sup>, besonders über deren Umsetzungen mit N-Basen sowie Organyle des 3-wertigen Phosphors und seiner Homologen, wurden die Reaktionen mit Kaliumdiphenylphosphid, Tetraphenyldiphosphin und -diarsin sowie Alkylendiphosphinen untersucht.

### I. Verhalten gegenüber Kaliumdiphenylphosphid

Um zu mehrkernigen, phosphidoverbrückten Carbonylkomplexen der Edelmetalle *Rhodium* und *Iridium* zu gelangen, lag es nahe, von deren mehrkernigen *Carbonylhalogeniden*, die in letzter Zeit besonders gut zugänglich geworden sind<sup>4)</sup>, auszugehen. Wie bei der Darstellung von  $\mu$ -Phosphidokomplexen aus den Nitrosylhalogeniden der Eisenmetalle<sup>5)</sup> wurden sie mit *Kaliumdiphenylphosphid* umgesetzt.

<sup>1)</sup> 155. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 154. Mitteil.: W. Hieber und V. Frey, Chem. Ber. **99**, 2614 (1966).

<sup>2)</sup> W. Hieber, H. Heusinger und O. Vohler, Chem. Ber. **90**, 2425 (1957).

<sup>3)</sup> W. Hieber und V. Frey, Chem. Ber. **99**, 2607 (1966).

<sup>4)</sup> W. Hieber, H. Lagally und A. Mayr, Z. anorg. allg. Chem. **246**, 138 (1941) und **251**, 96 (1943); E. O. Fischer und K. S. Brenner, Z. Naturforsch. **17b**, 774 (1962).

<sup>5)</sup> W. Hieber und G. Neumair, Z. anorg. allg. Chem. **342**, 93 (1966).

Mit dem dimeren *Rhodiumdicarbonylchlorid*,  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ , erhält man so unter milden Bedingungen nach Abtrennen von KCl und durch Adsorptionschromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  braunschwarze Kristalle der Zusammensetzung  $[(\text{OC})_2\text{RhP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_n$ , entspr.



Die Verbindung ist diamagnetisch; osmometrische Molgewichtsbestimmungen in Benzol und Chloroform weisen auf einen mehrkernigen Aufbau mit  $n = 3-4$  hin. Das IR-Spektrum zeigt eine intensive, breite Bande bei  $1992/\text{cm}$  und eine in Lösung schwache, in KBr starke Bande bei  $1850/\text{cm}$ , die vermutlich *brückenartig* gebundenem CO zuzuordnen ist.

In gleicher Weise erhält man durch Umsetzung einer Suspension des polymeren *Iridiumtricarbonylchlorids*,  $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_n$ , mit  $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  in THF eine rotbraune, mikrokristalline Substanz gemäß

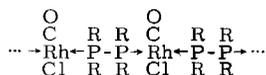


Die gut lösliche Verbindung ist nach ihrem Molekulargewicht in Benzol dimer. Sie ist diamagnetisch und zeigt im IR-Spektrum nur im Bereich endständiger CO-Gruppen Absorptionsbanden. Danach handelt es sich um *Bis( $\mu$ -diphenylphosphido-tricarbonyl-iridium)*.

## II. Komplexbildung mit Tetraphenyldiphosphin und -diarsin

### a) Einkernige und hochpolymere Rhodiumkomplexe

Die Umsetzung von  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  mit den Liganden  $\text{R}_2\text{PPR}_2$  und  $\text{R}_2\text{AsAsR}_2$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) liefert wie z. B. bei den Mangancarbonylhalogeniden<sup>6)</sup> zwei grundsätzlich verschiedene Verbindungstypen. Setzt man das Carbonylhalogenid mit einem 4- bis 5-fachen *Überschuß der Liganden* bei etwa  $0^\circ$  um, so erhält man unter CO-Entwicklung Verbindungen mit *2 Mol des betr. Liganden pro Atom Rhodium*,  $\text{Cl}(\text{OC})\text{Rh}(\text{R}_2\text{EER}_2)_2$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ), d. h. mit nur einzähligen Diphosphin und Diarsin. Die Verbindungen schließen sich somit den bekannten Komplexen des Typs  $\text{Cl}(\text{OC})\text{RhL}_2$  ( $\text{L} = \text{PR}_3, \text{AsR}_3$ )<sup>2, 7)</sup> an. Sie sind jedoch, besonders in Lösung, sehr *instabil*. Aus der Lösung von Bis(tetraphenyldiphosphin)-chloro-carbonyl-rhodium in Benzol oder Dichlormethan kristallisieren bereits bei Raumtemperatur nach einiger Zeit rote Nadeln, die nur noch 1 Mol. Diphosphin/Rh enthalten, entspr.  $[\text{Cl}(\text{OC})\text{RhP}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_n$ . Die Unlöslichkeit dieser Substanz in allen Mitteln läßt auf einen polymeren Bau schließen. Die Lage der CO-Absorptionsfrequenz ( $1963/\text{cm}$ ) weist auf gleiche Koordination wie in den Komplexen  $\text{Cl}(\text{OC})\text{RhL}_2$  hin, d. h. es ist eine *Kettenstruktur mit  $\mu$ -Diphosphino-  
brücken* anzunehmen:



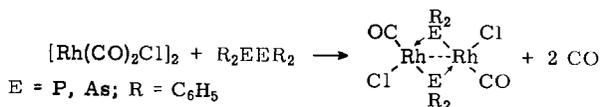
<sup>6)</sup> W. Hieber und R. Kummer, Z. Naturforsch. **20b**, 271 (1965), und die dort zit. Lit.

<sup>7)</sup> L. M. Vallarino, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2287 und 2473.

Eine dimere Struktur mit zwei Diphosphinbrücken, d. h. einem Sechsring mit den beiden Rh-Atomen und den vier P-Atomen, ist unwahrscheinlich, da sich in den Komplexen  $\text{Cl}(\text{OC})\text{RhL}_2$  die beiden Liganden L nach Dipolmessungen stets in *trans*-Stellung befinden.

### b) Zweikernige Rhodium- und Iridiumkomplexe

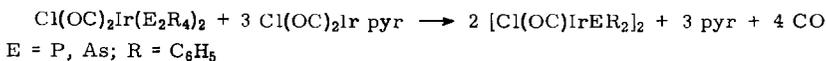
Setzt man *molare Mengen* Rhodiumdicarbonylchlorid und Diphosphin bzw. Diarsin in Benzol um, so erhält man unter Entwicklung von 1 Mol.  $\text{CO/Rh}$  Komplexe des Typs  $[\text{Cl}(\text{OC})\text{RhER}_2]_2$ . Die vorwiegend in gelben ( $\text{E} = \text{P}$ ) bzw. schwarzbraunen ( $\text{E} = \text{As}$ ) Kristallen anfallenden Verbindungen sind diamagnetisch und nach einer kryoskopischen Molgewichtsbestimmung des Arsenkomplexes *dimer*. Es handelt sich also um Komplexe mit der vom Rhodium sonst weniger bekannten Oxydationsstufe 2. Die Umsetzung verläuft demnach gemäß:



Zur Erklärung des Diamagnetismus muß eine zusätzliche Rh—Rh-Bindung angenommen werden. Auffallend ist der erhebliche Farbunterschied zwischen dem Phosphido- und dem Arsenidokomplex; tatsächlich scheinen jedoch beide Verbindungen in einer gelben und einer braunschwarzen Form aufzutreten, wobei jeweils eine Modifikation stark bevorzugt ist.

Ferner konnten von den beiden dimeren Komplexen die zu erwartenden *cis-trans*-Isomeren festgestellt werden, wie sich speziell durch das IR-Spektrum ergab. Die *trans*-Form weist nämlich nur *eine*, die *cis*-Form entsprechend der niedrigeren Molekülsymmetrie *zwei* C—O-Valenzschwingungen auf. Die Isomeren entstehen nebeneinander bei der Darstellung in Benzol und sind infolge ihrer *verschiedenen Löslichkeiten* voneinander zu trennen. Die *cis-Verbindungen* sind in allen Lösungsmitteln fast *unlöslich*, eine Umwandlung in die *trans*-Komplexe findet daher nicht statt. Letztere gehen beim Kochen in Äthanol sehr langsam in die *cis*-Verbindungen über.

Stöchiometrisch entsprechende Verbindungen des *Iridiums* können durch Reaktion mit  $\text{Cl}(\text{OC})_2\text{Ir pyr}$  ( $\text{pyr} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) erhalten werden. Die direkte Umsetzung mit dem polymeren  $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_n$  ist infolge dessen Unlöslichkeit — wie schon früher<sup>3)</sup> dargelegt — nicht möglich. Der grüne Pyridinkomplex bildet so mit Tetraphenyldiphosphin in Benzol *Bis*( $\mu$ -*diphenylphosphido-chloro-carbonyl-iridium*). Die Umsetzung verläuft wahrscheinlich über einen Komplex des Typs  $\text{Cl}(\text{OC})_2\text{Ir}(\text{P}_2\text{R}_4)_2$ , wie er bei Anwendung eines großen Ligandenüberschusses IR-spektroskopisch beobachtet werden konnte, entspr.



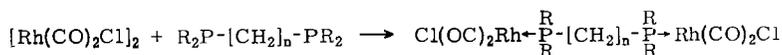
Die gelben (E = P) bzw. orangefarbenen (E = As) Verbindungen sind wie die Rhodiumkomplexe *diamagnetisch*, doch entsteht bei der Umsetzung nur die *trans-Form*.

### III. Verhalten gegenüber Alkylendiphosphinen

Das Verhalten von Alkylendiphosphinen, besonders des *Äthylen-bis(diphenylphosphins)*, gegenüber Carbonylverbindungen war in den letzten Jahren Gegenstand eingehender Untersuchungen<sup>8)</sup>. Hierbei liefern die *zweizähligen Phosphinliganden Substitutionsprodukte* unter Ausbildung von Chelatringen oder von Zweikernkomplexen mit  $\mu$ -Diphosphinbrücken sowie *Basenreaktionsprodukte* mit substituierten Kationen. Es wurden entsprechende Umsetzungen mit Rhodium- und Iridiumcarbonylchlorid durchgeführt, besonders auch im Hinblick auf die beschriebenen Reaktionen mit Tetraphenyldiphosphin.

#### a) Rhodiumkomplexe

Setzt man gekühlte ätherische Lösungen der Liganden *Methylen-* (MDP) bzw. *Äthylen-bis(diphenylphosphin)* (ÄDP) mit *Rhodiumcarbonylchlorid im Molverhältnis 1:1* bei  $-10^\circ$  um, so erhält man sofort gelbe, flockige Substanzen, bei denen es sich nach IR-Spektrum, Analyse und Molgewichtsbestimmung um  $\mu$ -[*Alkylen-bis(diphenylphosphino)*]-*bis(chloro-dicarbonyl-rhodium)* handelt (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; n = 1 und 2):



Man erhält auch bei sehr vorsichtiger Arbeitsweise die Substanzen nie rein, vielmehr enthalten sie stets, besonders das Äthyldiphosphinprodukt, auch ligandenreichere und CO-ärmere Verbindungen, die unten beschrieben werden. Eine Reinigung durch Umfällen ist nicht möglich, da die zweikernigen Komplexe sich in Lösung zersetzen. Für die Verbindungen ist dieselbe Struktur wie bei dem Dipyridylkomplex  $\text{Cl}(\text{OC})_2\text{RhNC}_5\text{H}_4 - \text{C}_5\text{H}_4\text{NRh}(\text{CO})_2\text{Cl}$ <sup>9)</sup> anzunehmen. Die zweizähligen Phosphinliganden spalten somit zunächst nur die Chlorobrücken des dimeren  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  auf — ein Reaktionsschritt, wie er auch für die Umsetzung mit Triphenylphosphin postuliert wurde<sup>10)</sup>

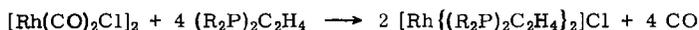
Bei mehrstündiger Reaktion von  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  und ÄDP im *Molverhältnis 1:2* erhält man einen Komplex der Zusammensetzung  $\text{Cl}(\text{OC})\text{RhR}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PR}_2$ . Die in gelben Nadeln kristallisierende Verbindung ist *nichtleitend* und nach der Molgewichtsbestimmung *monomer*. Auffallend ist die gegenüber Komplexen des Typs  $\text{Cl}(\text{OC})\text{RhL}_2$  um ca. 50/cm nach höheren Wellenzahlen verschobene C—O-Absorptionsfrequenz (2010/cm). Es ist möglich, daß das Diphosphin hier nur als einzähliger Ligand wirkt, d. h. über nur *ein* P-Atom gebunden ist; damit würde auch die sonst nie beobachtete *cis*-Stellung von Phosphingruppen am Rhodium vermieden.

<sup>8)</sup> J. Chatt und F. A. Hart, J. chem. Soc. [London] 1960, 1378; F. Zingales, F. Canziani und R. Ugo, Gazz. chim. ital. 92, 343 und 761 (1962); A. Sacco, ebenda 93, 698 (1963); R. J. Mawby, D. Morris, E. M. Thornsteinson und F. Basolo, Inorg. Chem. 5, 27 (1966).

<sup>9)</sup> D. W. Lawson und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1965, 1900.

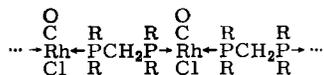
<sup>10)</sup> L. M. Vallarino, Gazz. chim. ital. 89, 1632 (1959) und J. chem. Soc. [London] 1956, 1867.

Wendet man schließlich einen noch größeren *Überschuß des Liganden* (ÄDP) an, so erhält man schon bei Raumtemperatur quantitativ den kationischen Komplex *Bis[äthylen-bis(diphenylphosphin)]-rhodium(I)-chlorid*:



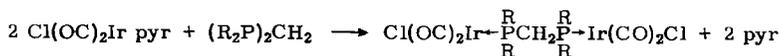
Bemerkenswerterweise bildet dieses zweizählige Phosphin ähnlich wie Isonitrile<sup>10)</sup> einen *CO-freien* Komplex, während mit einzähligen Phosphinen auch bei sehr großem Ligandenüberschuß und mehrstündiger Einwirkung in siedendem Xylol<sup>7)</sup> nur Verbindungen des Typs  $\text{Cl}(\text{OC})\text{RhL}_2$  entstehen. Die Ursache hierfür dürfte in der Ausbildung der stabilen, fünfgliedrigen *Chelatringe* wie in der allgemein geringen Neigung<sup>1)</sup> des Rhodiums(I) zur Bildung phosphinhaltiger, kationischer Carbonylkomplexe liegen. Die ionogene Struktur konnte außer durch Leitfähigkeitsmessung auch durch Isolierung des Hexafluorophosphats,  $[\text{Rh}(\text{ÄDP})_2]\text{PF}_6$ , gesichert werden.

Im Gegensatz hierzu erfolgt bei der Umsetzung mit *Methylen-bis(diphenylphosphin)* auch bei Anwendung eines 4–5fachen Ligandenüberschusses *nicht* die Abspaltung beider CO-Gruppen, vielmehr erhält man wie mit einzähligen Phosphinen eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Cl}(\text{OC})\text{Rh}(\text{PR}_2)_2\text{CH}_2$ . Die gelbe, diamagnetische Substanz ist *nur* in warmem Methanol löslich, so daß eine Molgewichtsbestimmung nicht möglich ist. Nach Lage der C–O-Absorptionsfrequenz (1973/cm) ist *trans*-Stellung zweier Phosphingruppen, entspr. einer *polymeren* Struktur anzunehmen:

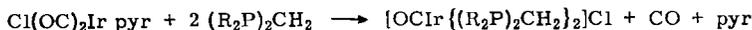


## b) Iridiumkomplexe

Die Reaktion von Iridiumtricarbonylchlorid bzw.  $\text{Cl}(\text{OC})_2\text{Ir pyr}$  mit ÄDP wurde bereits früher<sup>3)</sup> beschrieben. Die Umsetzung von 2 Mol  $\text{Cl}(\text{OC})_2\text{Ir pyr}$  mit 1 Mol *Methylen-bis(diphenylphosphin)* bei niedriger Temperatur liefert zunächst den zweikernigen Komplex  $\mu$ -[*Methylen-bis(diphenylphosphino)*]-*bis(chloro-dicarbonyl-iridium)* in Form blaßgelber Kristalle (pyr =  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ):



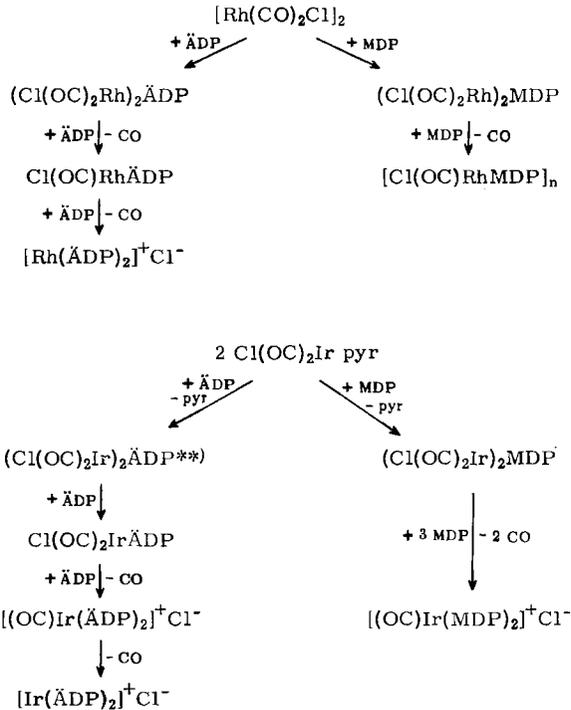
Wendet man einen 2–3fachen *Überschuß* des Liganden (MDP) an, so entsteht ein *kationischer Carbonylkomplex* von Iridium(I):



Die ionogene Struktur wird auch hier bestätigt durch Leitfähigkeitsmessung und Fällung des Kations mit  $\text{KPF}_6$  in Methanol. Der Komplex gibt auch beim Kochen in Benzol im Gegensatz zur Äthyldiphosphin-Verbindung kein CO ab. Die für einen kationischen Komplex ungewöhnlich *langwellige* Lage der C–O-Absorptionsbande ist verständlich, da die Wirkung der positiven Ladung am Zentralmetall durch die vier anionisch verschiebenden Donorliganden aufgehoben wird.

In der folgenden *Übersicht* sind die beschriebenen Umsetzungen, einschließlich der bereits früher untersuchten Reaktionen von  $\text{Cl}(\text{OC})_2\text{Ir pyr}$  mit Äthylen-bis(diphenylphosphin)<sup>3)</sup>, zusammengestellt.

Umsetzungen von Alkylendiphosphinen mit  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  und  $\text{Cl}(\text{OC})_2\text{Ir pyr}^*)$



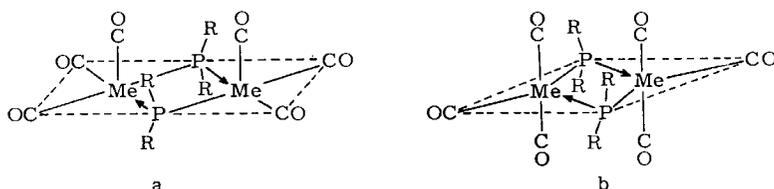
\* ÄDP = Äthylen-bis(diphenylphosphin), MDP = Methylen-bis(diphenylphosphin).

\*\* Nicht gefaßt, die Reaktion verläuft aber vermutlich über diese Zwischenstufe.

### Infrarotspektren

Das IR-Spektrum der dimeren Verbindung  $[(\text{OC})_3\text{IrPR}_2]_2$  zeigt in Lösung *fünf* Banden, die Valenzschwingungen endständiger CO-Gruppen darstellen. Auffallend ist die Ähnlichkeit mit dem Spektrum der Verbindung  $[(\text{OC})_3\text{FeP}(\text{CH}_3)_2]_2$ <sup>11)</sup>, für die auch auf Grund chemischer Reaktionen eine Struktur mit tetragonal pyramidaler Koordination der Metallatome (Abbild. 1, Modell a) postuliert wurde. Für diese Anordnung (Punktgruppe  $C_{2v}$ ) sind nach den Auswahlregeln *fünf* C—O-Valenzschwingungen ( $2A_1 + 2B_1 + B_2$ ) zu erwarten. Bei trigonal bipyramidaler Umgebung der Metallatome (Punktgruppe  $D_{2h}$ ) dagegen sollten nur *drei* C—O-Absorptionsfrequenzen ( $B_{1u} + 2B_{2u}$ ) auftreten (Abbild. 1, Modell b).

11) D. T. Thompson, J. organomet. Chem. 4, 74 (1965).

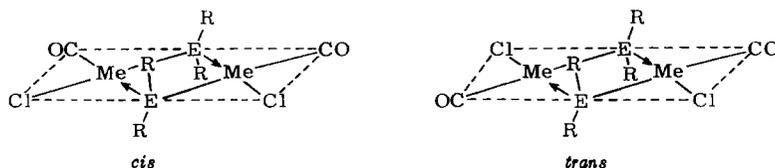
Abbild. 1. Strukturen von Komplexen des Typs  $[(OC)_3MePR_2]_2$ IR-Absorptionsfrequenzen der Rhodium- und Iridiumverbindungen ( $R = C_6H_5$ )<sup>\*)</sup>

Verbindung	Zustand	$\nu_{C-O}$ [ $cm^{-1}$ ] <sup>**)</sup>
$[(OC)_2RhPR_2]_n$	Lsg. in $CH_2Cl_2$	2014 m sh 1992 ss 1850 m
	fest in KBr	1990 ss 1850 s
$[(OC)_3IrPR_2]_2$	Lsg. in $CH_2Cl_2$	2044 s 2012 ss 1988 ss 1974 s sh 1939 m
$[(OC)_3FeP(CH_3)_2]_2$	Lsg. in $CHCl_3$	2047 s 2009 ss 1976 s b 1963 s
$Cl(OC)Rh(P_2R_4)_2$	fest in KBr	1975 ss
$Cl(OC)Rh(As_2R_4)_2$	fest in KBr	1968 ss
$[Cl(OC)RhP_2R_4]_n$	fest in KBr	1963 ss 1932 ww sh
<i>trans</i> - $[Cl(OC)RhPR_2]_2$	fest in KBr	1999 ss
<i>cis</i> - $[Cl(OC)RhPR_2]_2$	fest in KBr	2074 ss 1991 ss
<i>trans</i> - $[Cl(OC)RhAsR_2]_2$	fest in KBr	2022 ss
<i>cis</i> - $[Cl(OC)RhAsR_2]_2$	fest in KBr	2079 ss 2001 ss
$[Cl(OC)IrPR_2]_2$	fest in KBr	2042 ss
$[Cl(OC)IrAsR_2]_2$	fest in KBr	2044 ss
$(Cl(OC)_2Rh)_2(PR_2)_2C_2H_4$	Lsg. in $CH_2Cl_2$	2081 m sh 2068 s 1989 ss
$(Cl(OC)_2Rh)_2(PR_2)_2CH_2$	Lsg. in $CH_2Cl_2$	2085 w sh 2068 s 1990 ss
$Cl(OC)Rh(PR_2)_2C_2H_4$	Lsg. in $CH_2Cl_2$	2010 ss
$[Cl(OC)Rh(PR_2)_2CH_2]_n$	Lsg. in $CH_2Cl_2$	1973 ss
$(Cl(OC)_2Ir)_2(PR_2)_2CH_2$	Lsg. in $CH_2Cl_2$	2071 w sh 2059 s 1974 ss
$[OCIr\{(PR_2)_2CH_2\}_2]Cl$	fest in KBr	1929 ss

\*) Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer, Modell 21, mit LiF-Optik registriert.

\*\*) Intensitäten: ww = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, ss = sehr stark, sh = Schulter, b = breit.

Für die dimeren Rhodium- und Iridiumkomplexe vom Typ  $[\text{Cl}(\text{OC})\text{MeER}_2]_2$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ;  $\text{Me} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) ist unabhängig von der planaren oder tetraedrischen Koordination der 2wertigen Zentralmetalle *cis-* und *trans-*Stellung der beiden CO-Gruppen und Cl-Atome zu diskutieren (Abbild. 2). Bei *cis*-Struktur (Punktgruppe  $\text{C}_{2v}$ ) sollten zwei C—O-Valenzschwingungen der Rassen  $\text{A}_1$  und  $\text{B}_1$  auftreten, bei *trans*-Stellung ( $\text{C}_{2h}$ ) ist nur eine Absorptionsfrequenz der Rasse  $\text{B}_u$  zu erwarten. Im Falle des Rhodiums wurden zwei Reihen von Komplexen erhalten, die sich durch ihre Löslichkeitseigenschaften und die Anzahl der C—O-Banden im IR-Spektrum unterscheiden. Dabei kommt den schwerer löslichen Verbindungen mit 2  $\nu_{\text{C—O}}$  *cis*-Konfiguration, denjenigen mit 1  $\nu_{\text{C—O}}$  *trans*-Konfiguration zu. Das Iridium bildet nur die *trans*-Isomeren.



Abbild. 2. Strukturen von Komplexen des Typs  $[\text{Cl}(\text{OC})\text{MeER}_2]_2$

Die zweikernigen Verbindungen  $\text{Cl}(\text{OC})_2\text{MeR}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_n-\text{PR}_2\text{Me}(\text{CO})_2\text{Cl}$  ( $\text{Me} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ;  $n = 1$  und  $2$ ) zeigen im C—O-Valenzschwingungsbereich zwei starke Banden mit einer Schulter. Auf Grund der Bildung aus  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  bzw.  $\text{Cl}(\text{OC})_2\text{Ir}$  pyr ist anzunehmen, daß die Zentralmetalle planar koordiniert sind ( $\text{dsp}^2$ -Bastardisierung) und daß sich die CO-Gruppen in *cis*-Stellung befinden. Aus der Bandenzahl ist zu schließen, daß eine Wechselwirkung der CO-Gruppen an verschiedenen Metallatomen über die  $-\text{P}-[\text{CH}_2]_n-\text{P}$ -Kette nicht oder in nur sehr geringem Maß eintritt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

## Beschreibung der Versuche<sup>12)</sup>

Die Versuche wurden wie üblich unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in gereinigtem Stickstoff durchgeführt.

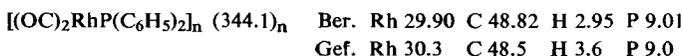
### I) $\mu$ -Phosphido-Komplexe des Rhodium- und Iridiumcarbonyls

1.  *$\mu$ -Diphenylphosphido-dicarbonyl-rhodium*: Um schonende Umsetzung zu gewährleisten, wird eine Lösung von 0.46 g (1.14 mMol)  $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{Dioxan}$ <sup>13)</sup> in THF eingefroren und mit einer gekühlten Lösung von 0.36 g (0.9 mMol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ <sup>4)</sup> versetzt. Beim Auftauen unter Schütteln wird die Lösung tiefbraun. Nach 5 Stdn. zieht man das Lösungsmittel ab und nimmt mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf. Nach Abfiltrieren von KCl wird auf 5 ccm eingengt und über eine 1-m-Säule mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  („neutral“, Akt.-St. II) chromatographiert. Das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Eluat der dunkelbraunen Zone wird eingengt und mit Petroläther versetzt, wobei sich nach einiger Zeit

<sup>12)</sup> Nähere Einzelheiten vgl. R. Kummer, Dissertat., Techn. Hochschule München 1966.

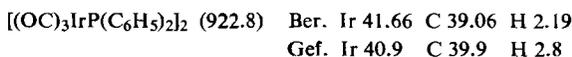
<sup>13)</sup> K. Issleib und D. W. Müller, Chem. Ber. **92**, 1118 (1959).

schwarze Kristalle abscheiden. Die Verbindung ist in allen organischen Solventien, auch in warmem Petroläther, löslich. Zers. bei  $\sim 120^\circ$ .



Mol.-Gew. 1050 (osmometr. in  $C_6H_6$ ), 1298 (osmometr. in  $CHCl_3$ )

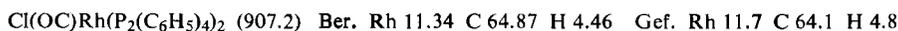
2. *Bis*( $\mu$ -diphenylphosphido-tricarbonyl-iridium): Zu einer Lösung von 0.31 g (0.77 mMol)  $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$  Dioxan in 35 ccm THF werden 0.25 g (0.80 mMol)  $[Ir(CO)_3Cl]_n$ <sup>14</sup> gegeben und 15 Stdn. bei  $30^\circ$  gerührt, wobei das Carbonylhalogenid langsam in Lösung geht. Nach Abziehen von THF nimmt man mit Benzol auf und chromatographiert wie bei der vorhergehenden Verbindung. Man fängt die beim Eluieren mit  $CH_2Cl_2$  am schnellsten laufende Zone auf, engt auf 5 ccm ein und versetzt mit 30 ccm Petroläther. Die sich abscheidende Substanz wird aus  $CH_2Cl_2$ /Petroläther umgefällt und i. Hochvak. getrocknet. Die rotbraunen Kristalle sind löslich in  $CH_2Cl_2$ , Benzol, THF und Äther, dagegen unlöslich in Methanol und Petroläther. Schmp.  $168^\circ - 170^\circ$  (Zers.).



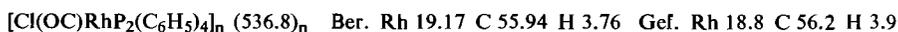
Mol.-Gew. 870 (kryoskop. in  $C_6H_6$ )

## II. Reaktionsprodukte aus den Umsetzungen mit Tetraphenyldiphosphin und -diarsin

1. *Chloro-bis*(tetraphenyldiphosphin)-carbonyl-rhodium: 0.40 g (1.08 mMol)  $P_2(C_6H_5)_4$ <sup>14</sup> werden in 10 ccm Benzol gelöst und auf  $4^\circ$  abgekühlt. Dazu läßt man langsam 0.10 g (0.26 mMol)  $[Rh(CO)_2Cl]_2$  in Petroläther zutropfen. Unter kräftiger CO-Entwicklung scheidet sich hierbei eine orangerote Substanz ab. Die Reinigung erfolgt durch einmaliges Umfällen aus  $CH_2Cl_2$ /Petroläther bei  $0^\circ$ . Die Verbindung löst sich gut in THF und Benzol, wobei sie sich alsbald zersetzt. Schmp.  $140^\circ$  (Zers.).

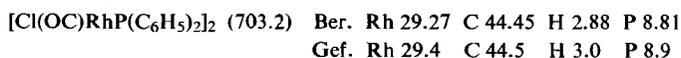


2. *Chloro-tetraphenyldiphosphin-carbonyl-rhodium*: Läßt man eine konz. Lösung der vorstehenden Verbindung in  $CH_2Cl_2$  oder Benzol bei Raumtemperatur stehen, so scheiden sich Kristalle, zuweilen in Form roter Nadeln, ab. Die luftstabile Verbindung ist nur in  $CH_2Cl_2$  und THF etwas löslich und zersetzt sich oberhalb  $200^\circ$  unter Schwarzfärbung.



3. *Bis*( $\mu$ -diphenylphosphido-chloro-carbonyl-rhodium): Eine filtrierte Lösung von 0.38 g (1.0 mMol)  $P_2(C_6H_5)_4$  in 15 ccm Benzol wird rasch zu einer solchen von 0.39 g (1.0 mMol)  $[Rh(CO)_2Cl]_2$  getropft. Unter CO-Entwicklung wird die Lösung tiefrot, gleichzeitig scheiden sich gelbe Kristalle ab, deren Fällung nach 5 Stdn. durch Zugabe von wenig Petroläther und Abkühlen vervollständigt wird.

Zur Isolierung des reinen *trans-Isomeren* löst man die gelbe Substanz in warmem  $CH_2Cl_2$ , filtriert vom Ungelöstbleibenden ab und versetzt die Lösung nach Einengen auf 20 ccm mit dem gleichen Volumen Benzol. Beim Abkühlen scheiden sich langsam feine gelbe Kristalle ab, die nach dem IR-Spektrum frei von dem *cis-Isomeren* sind. Die luftstabile Verbindung ist löslich in warmem  $CH_2Cl_2$ , weniger in Benzol und THF und zersetzt sich oberhalb  $200^\circ$  unter Schwarzfärbung.



<sup>14</sup> W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. **91**, 2871 (1958).

## Magnetische Messung

T °K	$K_S \cdot 10^6$	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$
292°	-36	-0.273	-192
195°	-70	-0.531	-373
77°	-54	-0.410	-288

Bei dem nach Extraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verbleibenden Rückstand handelt es sich nach dem IR-Spektrum um das *cis-Isomere*. Es ist etwas tiefer gefärbt, in allen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich und zersetzt sich oberhalb 240°, ohne zu schmelzen.

Gef. Rh 29.0 C 45.1 H 3.3

4. *Chloro-bis(tetraphenyldiarsin)-carbonyl-rhodium* wird als gelbbraune Verbindung, wie unter 1. beschrieben, mit  $\text{As}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ <sup>15)</sup> erhalten. Sie ist in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Benzol und THF gut löslich, zersetzt sich hierbei aber ziemlich rasch. Schmp. 175° (Zers.).

$\text{Cl}(\text{OC})\text{Rh}(\text{As}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2$  (1082.9) Ber. Rh 9.46 C 54.35 H 3.73 Gef. Rh 9.6 C 53.9 H 3.8

5. *Bis( $\mu$ -diphenylarsenido-chloro-carbonyl-rhodium)*: Aus der durch Umsetzung von 0.30 g (0.65 mMol)  $\text{As}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  und 0.19 g (0.48 mMol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  in Benzol erhaltenen tiefbraunen Lösung scheidet sich zunächst eine gelbe Substanz ab, die sich aber allmählich in ein schwarzes Produkt umwandelt. Die Lösung wird einige Stdn. auf 60° erwärmt. Zur Isolierung der *trans-Verbindung* wird die eingeeengte Benzollösung vom Unlöslichen abgetrennt und mit 30 ccm Methanol versetzt. Das abgeschiedene Produkt wird noch mehrmals dieser Reinigung unterworfen, bis es frei von dem in Benzol unlöslichen *cis-Isomeren* ist. Die braunschwarze, feinkristalline Substanz löst sich gut in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Benzol und THF, weniger in Aceton und Methanol; sie ist unlöslich in Äther und Petroläther. Schmp. 208° (Zers.).

$[\text{Cl}(\text{OC})\text{RhAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$  (791.0) Ber. Rh 26.04 C 39.49 H 2.54 O 4.04  
Gef. Rh 26.2 C 39.5 H 3.0  
Mol.-Gew. 875 (kryoskop. in  $\text{C}_6\text{H}_6$ )

Die *cis-Verbindung* erhält man als in Benzol unlöslichen Rückstand und nach Waschen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in Form schwarzer Kristalle. Sie sind in allen organischen Mitteln fast unlöslich und zersetzen sich bei ~235°.

Gef. Rh 25.8 C 39.9 H 2.7 O 4.4

6. *Bis( $\mu$ -diphenylphosphido-chloro-carbonyl-iridium)*: In 10 ccm *Pyridin* werden 0.20 g (0.64 mMol) braunes  $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_n$  gelöst, wobei sich unter CO-Entwicklung der Komplex  $\text{Cl}(\text{OC})_2\text{Ir pyr}$  bildet. Nach 3 Stdn. wird das Lösungsmittel abgezogen, mit Benzol aufgenommen und filtriert (G4). Dazu gibt man eine Lösung von 0.10 g (0.27 mMol)  $\text{P}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  in 10 ccm Benzol und erwärmt 4 Stdn. auf 50°. Nach Einengen und Versetzen mit Äther fällt die Substanz in flockiger Form aus. Zur Reinigung wird mehrmals aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Äther umgefällt und i. Hochvak. getrocknet. Die kristalline, gelbe Verbindung löst sich sehr gut in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wenig in Benzol und THF und zersetzt sich oberhalb 180° unter Braunfärbung.

$[\text{Cl}(\text{OC})\text{IrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$  (881.7) Ber. Ir 43.64 C 35.46 H 2.30 Gef. Ir 43.2 C 35.9 H 2.5

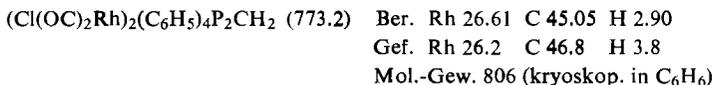
7. *Bis( $\mu$ -diphenylarsenido-chloro-carbonyl-iridium)* wird wie die vorhergehende Verbindung aus  $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_n$  und  $\text{As}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  erhalten, wobei sich meist schon aus der Reaktionslösung orangefarbene Kristalle abscheiden.

$[\text{Cl}(\text{OC})\text{IrAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$  (969.6) Ber. Ir 39.66 C 32.26 H 2.1 Gef. Ir 38.9 C 33.2 H 2.8

<sup>15)</sup> F. F. Blicke und F. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1558 (1929); C. W. Porter und P. Borgstrom, ebenda **41**, 2049 (1919).

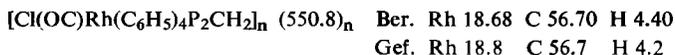
### III. Verbindungen mit Alkylendiphosphinen als Komplexligenanden

1.  $\mu$ -[Methylen-bis(diphenylphosphino)]-bis(chloro-dicarbonyl-rhodium): Zu einer bei  $-10^\circ$  gerührten Lösung von 65 mg (0.17 mMol)  $[Rh(CO)_2Cl]_2$  in 20 ccm Petroläther läßt man 63 mg (0.16 mMol) Methylen-bis(diphenylphosphin) in Äther langsam zutropfen. Nach dem Erwärmen auf  $0^\circ$  wird die Lösung von der ausgefallenen gelben Substanz dekantiert, diese mehrmals mit Äther und Methanol/Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die gelbe instabile Verbindung ist löslich in  $CH_2Cl_2$ , Benzol und THF. Zers. bei  $115^\circ$ . Sie ist, wie das IR-Spektrum und die Analysen zeigen, in geringem Maße durch den Komplex  $[Cl(OC)Rh(C_6H_5)_4P_2CH_2]_n$  verunreinigt, der durch Waschen nicht entfernt werden kann.

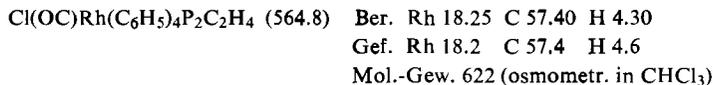


2.  $\mu$ -[Äthylen-bis(diphenylphosphino)]-bis(chloro-dicarbonyl-rhodium) wird wie die vorhergehende Verbindung dargestellt. Allerdings ist sie durch CO-ärmere Produkte verunreinigt und konnte daher nur IR-spektroskopisch identifiziert werden.

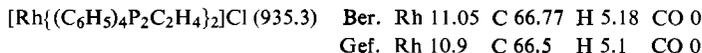
3. Chloro-[methylen-bis(diphenylphosphin)]-carbonyl-rhodium: In Cyclohexan werden 0.10 g (0.26 mMol)  $[Rh(CO)_2Cl]_2$  und 0.40 g (1.04 mMol) Methylen-bis(diphenylphosphin) kurze Zeit schwach erwärmt. Die unter CO-Entwicklung sich zunächst flockig abscheidende Substanz wird mit Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die gelben Kristalle sind nur in warmem Methanol gut löslich. Zers. ab  $\sim 230^\circ$ .



4. Chloro-[äthylen-bis(diphenylphosphin)]-carbonyl-rhodium: 0.107 g (0.27 mMol) Äthylen-bis(diphenylphosphin) und 0.053 g (0.13 mMol)  $[Rh(CO)_2Cl]_2$  werden in 20 ccm Benzol 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen kristallisieren aus der Lösung gelbe Nadeln, die aus Benzol umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet werden. Die luftstabile Verbindung löst sich gut in chlorierten Kohlenwasserstoffen, weniger in Benzol, THF und Methanol. Die Verbindung ist diamagnetisch und zeigt in Aceton keine Leitfähigkeit. Zers. ab  $\sim 135^\circ$ .

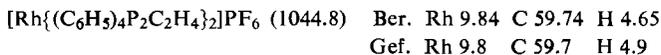


5. Bis[äthylen-bis(diphenylphosphin)]-rhodium(I)-chlorid: Läßt man die 4fach molare Menge Äthylen-bis(diphenylphosphin) auf  $[Rh(CO)_2Cl]_2$  in Cyclohexan einwirken, so scheidet sich unter heftiger CO-Entwicklung eine gelbe Substanz ab, die man durch Umkristallisieren aus  $CH_2Cl_2$ /Benzol in Form verfilzter Nadeln erhält. Der ionogen gebaute Komplex ist gut löslich in Methanol und  $CH_2Cl_2$ , weniger in THF und Aceton. Zers. ab  $\sim 240^\circ$ .



Leitfähigkeit in Aceton ( $20^\circ$ ): 13.8 mg Substanz in 10 ccm;  $V = 675 l \cdot \text{Mol}^{-1}$ ;  $\kappa = 1.71 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ;  $\mu = 116 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$ .

Aus Methanol scheiden sich mit  $KPF_6$  eigelbe Kristalle ab, die mehrmals aus Methanol umkristallisiert werden. Zers. ab  $265^\circ$ .



6.  $\mu$ -[Methylen-bis(diphenylphosphino)]-bis(chloro-dicarbonyl-iridium): Der aus 84 mg (0.27 mMol)  $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_n$  erhaltene Komplex  $\text{Cl}(\text{OC})_2\text{Ir pyr}$  (s. II, 6.) wird in THF gelöst, filtriert und die Lösung auf 5 ccm eingengt. Dazu läßt man unter Rühren bei  $-10^\circ$  langsam 42 mg (0.11 mMol) *Methylen-bis(diphenylphosphin)* in Äther zutropfen. Die dabei ausfallende blaßgelbe Substanz wird abgesaugt und mit Äther und kaltem Methanol gewaschen. Sie ist gut löslich in THF und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Zers. ab  $\sim 180^\circ$ .

$(\text{Cl}(\text{OC})_2\text{Ir})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}_2\text{CH}_2$  (951.8) Ber. Ir 40.39 C 36.59 H 2.34  
Gef. Ir 40.2 C 37.0 H 2.5

7. Bis[methylen-bis(diphenylphosphin)]-carbonyl-iridium(I)-chlorid: Bei der Einwirkung eines 2–3fachen Überschusses von *Methylen-bis(diphenylphosphin)* auf eine Lösung von  $\text{Cl}(\text{OC})_2\text{Ir pyr}$  in Benzol scheidet sich nach Versetzen mit Äther unter CO-Entwicklung eine gelbe Substanz ab. Es wird 1 Stde. auf  $40^\circ$  erwärmt, dann aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Äther umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet. Die Verbindung ist löslich in polaren organischen Solventien und gibt auch bei längerem Kochen in Benzol kein CO ab. Zers. ab  $\sim 195^\circ$ .

$[\text{OCIr}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}_2\text{CH}_2\}_2]\text{Cl}$  (1024.5) Ber. Ir 18.75 C 59.76 H 4.34  
Gef. Ir 18.6 C 59.4 H 4.4

Leitfähigkeit in Aceton ( $20^\circ$ ): 11.4 mg Substanz in 10 ccm;  $V = 900 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ;  $\kappa = 1.30 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ;  $\mu = 117 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}$ .

Durch Umsetzung mit  $\text{KPF}_6$  in Methanol erhält man blaßgelbe Kristalle. Zers. ab  $\sim 276^\circ$ .

$[\text{OCIr}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}_2\text{CH}_2\}_2]\text{PF}_6$  (1134.1) Ber. Ir 16.94 C 53.92 H 3.92  
Gef. Ir 16.7 C 53.6 H 3.9

[328/66]