

Carbonylchlorobis(tri-*tert*-butylphosphin)rhodium(I)

Herbert Schumann*, Manfred Heisler und Joachim Pickardt

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 26. Mai 1976

Tri-*tert*-butylphosphin reagiert mit Tetracarbonyl- μ -dichlorodirrhodium (1) unter Bildung von Carbonylchlorobis(tri-*tert*-butylphosphin)rhodium(I) (2), das in Pentanlösung mit Dicarbonyl- μ -dichlorobis(tri-*tert*-butylphosphin)dirrhodium (3) im Gleichgewicht steht, was sich im IR- und ^{31}P -NMR-Spektrum verfolgen läßt. Die Kristallstruktur von 2 wurde röntgenographisch aus Diffraktometer-Einkristalldaten bestimmt. Die Verbindung kristallisiert mit 4 Molekülen in der Elementarzelle der Symmetrie $P2_1/n$ im monoklinen System.

Carbonylchlorobis(tri-*tert*-butylphosphine)rhodium(I)

Tri-*tert*-butylphosphine reacts with tetracarbonyl- μ -dichlorodirrhodium (1) to form carbonylchlorobis(tri-*tert*-butylphosphine)rhodium(I) (2), existing in an equilibrium with dicarbonyl- μ -dichlorobis(tri-*tert*-butylphosphine)dirrhodium (3) in pentane solution, which can be seen in the i. r. and ^{31}P -n. m. r. spectra. The crystal structure of 2 has been determined from single crystal X-ray data. The compound crystallizes with 4 molecules in a unit cell of symmetry $P2_1/n$ in the monoclinic system.

Carbonyl-phosphin-Komplexe von Rhodium(I) sind als wertvolle Homogenkatalysatoren für Hydrierungen, Hydroformylierungen, Carbonylierungen und Decarbonylierungen bekannt¹⁾. Spezielles Interesse fanden hierbei die quadratisch planar gebauten Verbindungen des Typs $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$, von denen zahlreiche Derivate mit verschiedenen sekundären und tertiären Phosphinen als Liganden L dargestellt und untersucht wurden^{2–6)}. Die Komplexe mit sehr sperrigen Organophosphinliganden, wie sie *tert*-Butylphosphine darstellen, zeigten dabei ungewöhnliche Eigenschaften, die sie von ihren anderen Homologen abhoben^{7,8)}. Erstaunlicherweise wurde jedoch über den Komplex mit dem sperrigsten Phosphin, Tri-*tert*-butylphosphin noch nichts berichtet.

¹⁾ J. Halpern, Adv. Chem. Ser. 70, 1 (1968).

²⁾ D. Evans, J. A. Osborn und G. Wilkinson, Inorg. Synth. 11, 99 (1968).

³⁾ J. A. McCleverty und G. Wilkinson, Inorg. Synth. 8, 214 (1966).

⁴⁾ L. Vallerino, J. Chem. Soc. 1957, 2287.

⁵⁾ G. M. Intille, Inorg. Chem. 11, 695 (1972).

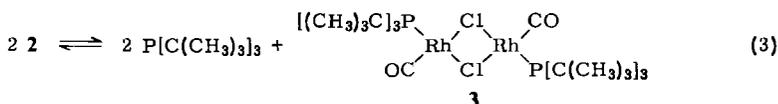
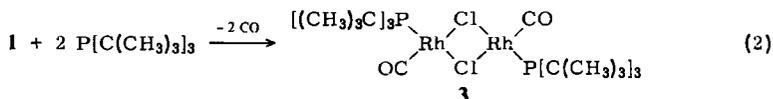
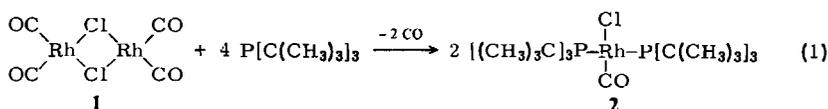
⁶⁾ R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 86, 2796 (1964).

⁷⁾ A. Bright, B. E. Mann, C. Masters, B. L. Shaw, R. M. Slade und R. E. Stainbank, J. Chem. Soc. A 1971, 1826.

⁸⁾ C. Masters und B. L. Shaw, J. Chem. Soc. A 1971, 3679.

Darstellung

Tetracarbonyl- μ -dichlorodirhodium (**1**) reagiert in Pentan mit einem großen Überschuß an Tri-*tert*-butylphosphin (6 Moläquiv. Phosphin/Rhodiumatom) unter Abspaltung von Kohlenmonoxid, Spaltung der beiden Chlorbrücken und Bildung von rotem, kristallinem Carbonylchlorobis(tri-*tert*-butylphosphin)rhodium(I) (**2**). Vermeidet man einen derartigen Überschuß an Phosphin, so wird anstelle von **2** weitgehend orangefarbenes Dicarbonyl- μ -dichlorobis(tri-*tert*-butylphosphin)dirhodium (**3**) gebildet, das durch gezielte Synthese bei Verwendung stöchiometrischer Mengen an Ausgangsmaterial auch rein erhalten werden kann. IR- und vor allem NMR-spektroskopisch kann gezeigt werden, daß reines **2** beim Auflösen in Pentan oder in Benzol unter Abspaltung von Tri-*tert*-butylphosphin und Bildung von **3** zerfällt. Hierbei stellt sich ein Gleichgewicht ein, das durch Zugabe des Liganden wieder auf die Seite von **2** verschoben werden kann.



Die Instabilität von **2** in Lösung verhindert die Aufnahme von Spektren der Reinsubstanz und auch die kryoskopische Bestimmung der Mol.-Masse. Diese Eigenschaft, die durch die sterischen Einflüsse der Tri-*tert*-butylphosphin-Liganden hervorgerufen werden sollte, wurde auch an einigen anderen analogen Komplexen beobachtet⁹⁾.

Spektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum von reinem **3** zeigt in Pentan eine starke Bande für die CO-Valenzschwingung bei 1970 und eine sehr schwache Bande bei 1982 cm^{-1} , was für das *trans*-Derivat spricht (für die entsprechende *cis*-Verbindung sind zwei Banden annähernd gleicher Intensität zu erwarten¹⁰⁾. **2** zeigt dagegen in Pentan neben einer mittelstarken Bande bei 1923 ebenfalls das Signal bei 1970 cm^{-1} für **3**, zurückzuführen auf das Gleichgewicht (3). Die entsprechenden Banden erscheinen in Nujol bei 1928 (st) und 1960 (m) cm^{-1} und bei Einsatz eines KBr-Preßlings von reinem **2** ebenfalls bei 1924 (st) mit einer Schulter bei 1916 cm^{-1} und bei 1955 (s) cm^{-1} , was zeigt, daß **2** auch bei der Herstellung einer KBr-Tablette teilweise in **3** übergeht.

⁹⁾ P. Uguagliati, C. Deganello und U. Belluco, *Inorg. Chim. Acta* **9**, 203 (1974).

¹⁰⁾ R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.* **94**, 241 (1975).

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von **2** sollte für die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen ein Pseudotriplett auftreten^{7,8,11}). In Chloroformlösung findet man jedoch mehrere breite Signale, für die keine sinnvolle Zuordnung gegeben werden kann und wofür das Gleichgewicht (3) verantwortlich gemacht werden muß. **3** zeigt jedoch klar ein Dublettsignal in CDCl_3 -Lösung mit $\tau = 8.40$ und einer Kopplungskonstanten $^3J(\text{HCCP}) = 12.5$ Hz, was klar zeigt, daß **3** nur in einer, vermutlich der *trans*-Konfiguration vorliegt.

Die $^{31}\text{P-NMR-Spektren}$ wurden unter Protonenentkopplung in C_6D_6 aufgenommen (Varian XL 100-15, 40.5 MHz). Das Spektrum, das von **2** sofort nach Auflösen der Probe erhalten wird, zeigt 2 Dublettsignale bei +79 und +106 ppm gegen 85proz. Orthophosphorsäure als externen Standard (nach höherem Feld). Die Kopplungskonstanten betragen $^1J(\text{RhP}) = 124$ bzw. 183 Hz. Ein nach kurzer Zeit von der gleichen Probe aufgenommenes zweites Spektrum zeigt, daß das Signal bei 106 ppm auf Kosten des Dubletts bei 79 ppm stärker wird. Daneben findet man bei +62.5 ppm ein Singulett für freies *Tri-tert*-butylphosphin. Durch Hinzufügen von *Tri-tert*-butylphosphin kann das Signal bei +79 ppm stabilisiert werden. Ein weiteres neues Signal ist hierbei nicht feststellbar. Diese Tatsachen stützen die Formulierung des Gleichgewichtes (3) und zeigen, daß das Dublett bei 79 ppm der Verbindung **2** zuzuordnen ist und das bei 106 ppm dem zweikernigen Komplex **3**. Eine Aufnahme eines $^{31}\text{P-NMR-Spektrums}$ von reinem **3** stützt diese Zuordnung.

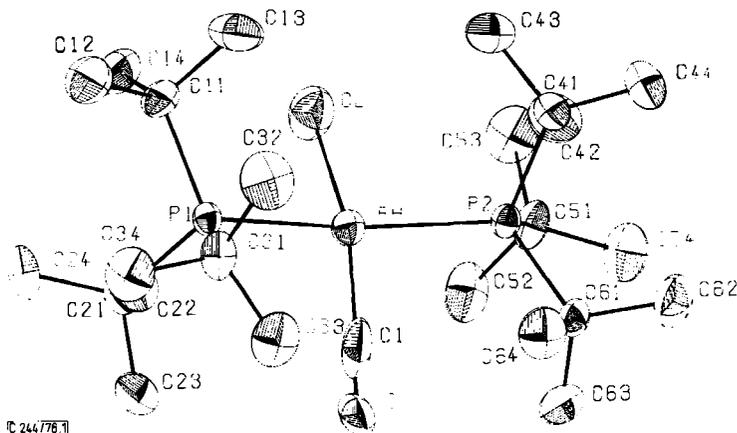
Kristallstruktur

Kristalldaten und Intensitätsmessung. **2** kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/n - C_{2h}^5$, mit den Gitterkonstanten $a = 8.491(4)$ Å, $b = 23.018(11)$ Å, $c = 14.865(7)$ Å und $\beta = 90.04(4)^\circ$. Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten, ρ (Schwebemethode) = 1.29 g/cm³, $\rho_R = 1.34$ g/cm³. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit einem Diffraktometer Syntex P2₁ unter Verwendung von monochromatischer Mo-K α -Strahlung (Graphitmonochromator) nach der ω -Scan-Methode. Es wurden insgesamt 2932 Reflexe mit $2\Theta \leq 40^\circ$ vermessen, von denen 2460 unabhängige Reflexe mit Intensitäten $I > 1.96\sigma(I)$ (σ = Standardabweichung) für die Strukturbestimmung verwendet wurden. Nach Lorentz-, Polarisationskorrektur sowie Absorptionskorrektur erfolgte die Umrechnung der Daten in relative Strukturamplituden $|F|_0$.

Strukturbestimmung und -verfeinerung. Aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese konnten die Koordinaten des Rhodiumatoms ermittelt werden. Eine anschließende Fourier-Synthese zeigte die Phosphoratome und das Chloratom, der Gütefaktor R_1 betrug in diesem Stadium 0.30. Aus weiteren Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen, gekoppelt mit Kleinste-Quadrate-Verfeinerungen, konnten die Positionen aller Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome erhalten werden. Anisotrope Verfeinerung dieser Atome ergab den R_1 -Wert 0.065.

Einer weiteren Differenz-Fourier-Synthese konnten die Positionen einiger Wasserstoffatome entnommen werden. Die Koordinaten der noch fehlenden Wasserstoffatome wurden unter Annahme tetraedrischer Konfiguration an den Kohlenstoffatomen der *tert*-Butyl-Gruppen und eines C-H-Abstandes von 1.0 Å berechnet. Die Wasserstoffparameter, mit Ausnahme der Temperaturfaktoren, die zu $B = 6.0$ Å² angesetzt und konstant gehalten waren, wurden in den letzten Kleinste-Quadrate-Zyklen ebenfalls verfeinert. Konvergenz erfolgte schließlich beim R_1 -Wert 0.035. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte keine Anomalien, die Restelektronendichte betrug maximal $0.4\text{e}\text{Å}^{-3}$. Sämtliche Rechnungen wurden mit dem Syntex Strukturbestimmungszusatz XTL (Nova 1200 mit Magnetplattenspeicher) unter Verwendung der Programme des XTL-Strukturpakets ausgeführt.

¹¹⁾ C. Masters, W. S. McDonald, G. Raper und B. L. Shaw, Chem. Commun. 1971, 210.

Abb. 1. Struktur von Carbonylchlorobis(tri-*tert*-butylphosphin)rhodium(I)Tab. 1. Ortsparameter der Atome (mit Ausnahme der Wasserstoffatome) in kristallinem $\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]_2$. (Die Standardabweichungen der letzten Dezimalen sind in Klammern angegeben.)

| Atom | x | y | z |
|-------|-------------|------------|------------|
| Rh | 0,0856(3) | 0,14872(2) | 0,29102(3) |
| P(1) | 0,0031(2) | 0,2363(1) | 0,3763(1) |
| P(2) | 0,1614(2) | 0,0473(1) | 0,2510(1) |
| Cl | 0,3387(3) | 0,1864(1) | 0,2551(1) |
| C(1) | -0,1201(10) | 0,1515(5) | 0,2574(6) |
| O | -0,2210(7) | 0,1260(2) | 0,2239(3) |
| C(11) | 0,1751(6) | 0,2671(2) | 0,4407(4) |
| C(12) | 0,1290(11) | 0,1075(4) | 0,5188(5) |
| C(13) | 0,2633(9) | 0,2195(4) | 0,4798(5) |
| C(14) | 0,2780(9) | 0,3039(3) | 0,3776(6) |
| C(21) | -0,0934(6) | 0,2878(2) | 0,2992(3) |
| C(22) | 0,0062(9) | 0,2895(3) | 0,2129(4) |
| C(23) | -0,2577(8) | 0,2701(3) | 0,2687(5) |
| C(24) | -0,1026(9) | 0,3491(3) | 0,3391(5) |
| C(31) | -0,1485(6) | 0,2091(2) | 0,4664(4) |
| C(32) | -0,0613(10) | 0,1770(4) | 0,5427(6) |
| C(33) | -0,2712(8) | 0,1672(2) | 0,4282(5) |
| C(34) | -0,2364(9) | 0,2612(3) | 0,5058(5) |
| C(41) | 0,3058(6) | 0,0186(2) | 0,3424(4) |
| C(42) | 0,2154(10) | 0,0066(4) | 0,4288(5) |
| C(43) | 0,4269(8) | 0,0643(4) | 0,3679(5) |
| C(44) | 0,3964(9) | -0,0375(3) | 0,3181(6) |
| C(51) | 0,2617(7) | 0,0424(2) | 0,1360(4) |
| C(52) | 0,1726(10) | 0,0849(3) | 0,0736(5) |
| C(53) | 0,4322(8) | 0,0642(4) | 0,1422(5) |
| C(54) | 0,2650(10) | -0,0177(3) | 0,0906(5) |
| C(61) | -0,0137(6) | -0,0073(2) | 0,2470(4) |
| C(62) | 0,0346(9) | -0,0711(3) | 0,2501(6) |
| C(63) | -0,1091(8) | 0,0010(3) | 0,1607(5) |
| C(64) | -0,1209(10) | 0,0032(4) | 0,3262(5) |

C 244/79 No 1

Tab. 2. Anisotrope Temperaturfaktoren der Atome (mit Standardabweichungen) in kristallinem $\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3]_2$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
|-------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Rh | 2.46(2) | 2.25(2) | 2.65(2) | 0.17(2) | 0.06(1) | -0.32(3) |
| P(1) | 2.04(6) | 1.72(6) | 1.82(6) | 0.20(5) | 0.15(5) | -0.18(5) |
| P(2) | 1.97(6) | 1.75(6) | 1.89(6) | -0.02(5) | 0.30(5) | -0.12(5) |
| Cl | 4.77(8) | 4.07(8) | 5.61(9) | -0.11(7) | 0.94(7) | -0.99(7) |
| C(1) | 5.22(43) | 1.94(30) | 6.83(47) | 0.17(31) | 1.79(36) | -1.32(30) |
| O | 6.06(10) | 3.62(23) | 5.35(27) | 2.57(22) | -3.42(24) | -2.27(18) |
| C(11) | 3.24(26) | 2.91(27) | 2.72(27) | -0.08(23) | -0.46(22) | -1.02(22) |
| C(12) | 5.37(41) | 4.77(44) | 4.69(42) | 0.77(33) | -1.14(35) | -2.25(33) |
| C(13) | 3.16(38) | 6.22(45) | 4.09(40) | 0.66(32) | -1.03(28) | -0.55(33) |
| C(14) | 3.60(36) | 3.42(34) | 5.68(42) | -0.88(27) | 0.02(29) | -0.68(31) |
| C(21) | 3.05(28) | 2.48(28) | 2.48(26) | 0.56(20) | -0.07(21) | 0.15(21) |
| C(22) | 5.35(37) | 4.54(38) | 2.79(33) | 0.91(30) | 0.59(29) | 0.60(28) |
| C(23) | 3.98(34) | 3.78(32) | 4.33(37) | 0.81(27) | -1.02(26) | 0.22(28) |
| C(24) | 5.04(38) | 2.16(31) | 4.75(37) | 0.97(27) | 0.53(29) | 0.21(25) |
| C(31) | 1.63(28) | 2.39(26) | 2.65(26) | 0.05(22) | 1.28(22) | 0.16(22) |
| C(32) | 6.08(46) | 5.32(43) | 3.93(37) | -0.20(34) | 1.01(31) | 1.34(32) |
| C(33) | 4.01(36) | 4.15(35) | 4.57(37) | -0.91(28) | 1.95(28) | 0.20(29) |
| C(34) | 4.26(39) | 4.74(38) | 4.02(36) | -0.24(29) | 1.74(28) | -0.56(28) |
| C(41) | 2.82(27) | 2.66(26) | 3.17(28) | 0.23(22) | -0.40(22) | 0.26(21) |
| C(42) | 5.35(43) | 5.47(42) | 3.06(32) | 0.36(31) | -0.27(30) | 0.93(31) |
| C(43) | 3.53(37) | 4.93(39) | 4.72(42) | 0.13(32) | -1.02(32) | -0.34(33) |
| C(44) | 4.34(40) | 3.30(36) | 3.96(44) | 0.90(26) | -0.54(32) | 0.40(31) |
| C(51) | 3.75(31) | 2.36(26) | 2.61(27) | -0.59(21) | 1.43(22) | -0.67(21) |
| C(52) | 7.07(44) | 3.37(35) | 3.00(33) | -0.29(34) | 0.82(33) | 0.42(27) |
| C(53) | 4.43(37) | 5.32(39) | 4.21(37) | -0.46(30) | 2.49(28) | -0.67(31) |
| C(54) | 5.91(43) | 3.94(38) | 3.18(33) | 0.07(30) | 1.41(29) | -0.60(27) |
| C(61) | 2.40(26) | 1.70(26) | 3.69(30) | -0.41(20) | 0.19(24) | 0.06(21) |
| C(62) | 4.54(38) | 2.61(36) | 6.04(46) | -0.84(27) | 0.75(30) | 0.03(28) |
| C(63) | 3.41(34) | 5.84(37) | 4.72(37) | -0.65(26) | -0.67(29) | -0.95(28) |
| C(64) | 3.61(36) | 4.04(31) | 4.83(41) | -0.70(30) | 1.54(33) | 0.41(30) |

C 244/76 Tab. 2

Tab. 3. Bindungslängen mit Standardabweichungen in kristallinem $\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3]_2$

| Bindung | Länge (Å) | Bindung | Länge (Å) |
|------------|-----------|-------------|-----------|
| Rh-P(1) | 2.433(1) | C(11)-C(12) | 1.544(10) |
| Rh-P(2) | 2.435(1) | C(11)-C(13) | 1.537(10) |
| Mittelwert | 2.434 | C(11)-C(14) | 1.547(9) |
| Rh-Cl | 2.412(2) | C(21)-C(22) | 1.533(9) |
| Rh-C(1) | 1.838(9) | C(21)-C(23) | 1.514(9) |
| C(1)-O | 0.987(11) | C(21)-C(24) | 1.549(9) |
| P(1)-C(11) | 1.928(6) | C(31)-C(52) | 1.534(10) |
| P(1)-C(21) | 1.924(5) | C(31)-C(33) | 1.523(9) |
| P(1)-C(31) | 1.937(5) | C(31)-C(34) | 1.534(9) |
| P(2)-C(41) | 1.929(5) | C(41)-C(42) | 1.531(9) |
| P(2)-C(51) | 1.927(5) | C(41)-C(43) | 1.515(9) |
| P(2)-C(61) | 1.945(5) | C(41)-C(44) | 1.549(9) |
| Mittelwert | 1.932(6) | C(51)-C(52) | 1.537(9) |
| | | C(51)-C(53) | 1.533(9) |
| | | C(51)-C(54) | 1.540(9) |
| | | C(61)-C(62) | 1.526(8) |
| | | C(61)-C(63) | 1.517(9) |
| | | C(61)-C(64) | 1.521(9) |
| | | Mittelwert | 1.533(10) |

C 244/76 Tab. 3

Tab. 4. Wichtige Bindungswinkel (in Grad) in kristallinem $\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]_2$
(Die Standardabweichungen der letzten Dezimalen sind in Klammern angegeben.)

| Bindung | Winkel | Bindung | Winkel |
|-------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|
| P(1)-Rh-P(2) | 162.3(5) | Rh-P(1)-C(11) | 112.8(2) |
| P(1)-Rh-Cl | 94.1(1) | Rh-P(1)-C(21) | 111.3(2) |
| <u>P(2)-Rh-Cl</u> | <u>93.9(1)</u> | Rh-P(1)-C(31) | 111.1(2) |
| Mittelwert | 94.0 | Rh-P(2)-C(41) | 108.2(2) |
| P(1)-Rh-C(1) | 90.2(3) | Rh-P(2)-C(51) | 113.1(2) |
| <u>P(2)-Rh-C(1)</u> | <u>91.4(3)</u> | <u>Rh-P(2)-C(61)</u> | <u>113.8(2)</u> |
| Mittelwert | 90.7 | Mittelwert | 111.7(8) |
| Rh-C(1)-O | 164.7(6) | C(12)-C(11)-C(13) | 107.7(5) |
| P(1)-C(11)-C(12) | 116.0(4) | C(12)-C(11)-C(14) | 106.2(5) |
| P(1)-C(11)-C(13) | 106.1(4) | C(13)-C(11)-C(14) | 106.3(5) |
| P(1)-C(11)-C(14) | 111.7(4) | C(22)-C(21)-C(23) | 105.8(5) |
| P(1)-C(21)-C(22) | 106.1(4) | C(22)-C(21)-C(24) | 109.3(5) |
| P(1)-C(21)-C(23) | 112.0(4) | C(23)-C(21)-C(24) | 108.0(5) |
| P(1)-C(21)-C(24) | 111.7(4) | C(32)-C(31)-C(33) | 106.7(5) |
| P(1)-C(31)-C(32) | 108.4(4) | C(32)-C(31)-C(34) | 109.0(5) |
| P(1)-C(31)-C(33) | 111.1(4) | C(33)-C(31)-C(34) | 107.7(5) |
| P(1)-C(31)-C(34) | 113.7(4) | C(42)-C(41)-C(43) | 105.3(5) |
| P(2)-C(41)-C(42) | 109.2(4) | C(42)-C(41)-C(44) | 107.6(5) |
| P(2)-C(41)-C(43) | 111.1(4) | C(43)-C(41)-C(44) | 107.4(5) |
| P(2)-C(41)-C(44) | 115.6(4) | C(52)-C(51)-C(53) | 106.4(5) |
| P(2)-C(51)-C(52) | 106.1(4) | C(52)-C(51)-C(54) | 108.7(5) |
| P(2)-C(51)-C(53) | 111.1(4) | C(53)-C(51)-C(54) | 107.2(5) |
| P(2)-C(51)-C(54) | 116.8(4) | <u>C(62)-C(61)-C(63)</u> | <u>106.6(5)</u> |
| P(2)-C(61)-C(62) | 114.5(4) | C(62)-C(61)-C(64) | 107.1(5) |
| P(2)-C(61)-C(63) | 110.0(4) | <u>C(63)-C(61)-C(64)</u> | <u>108.5(5)</u> |
| P(2)-C(61)-C(64) | 110.0(4) | Mittelwert | 107.3(5) |
| <u>P(2)-C(61)-C(64)</u> | <u>110.0(4)</u> | | |
| Mittelwert | 111.2(8) | | |

Beschreibung der Struktur. Abb. 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls, die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet. Tab. 1 enthält die Atomparameter der Atome außer Wasserstoff, Tab. 2 die entsprechenden anisotropen Temperaturfaktoren. In den Tabellen 3–4 sind die Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen aufgeführt.

Die Strukturfaktorentabellen, die Atomkoordinaten der Wasserstoffatome, sowie Tabellen über einige der besten Ebenen durch ausgewählte Atome, die Abstände der einzelnen Atome von diesen Ebenen und die Winkel zwischen den entsprechenden Ebenennormalen sind auf Anforderung vom Autor erhältlich.

Die Moleküle werden im Gitter durch van der Waals-Kräfte zusammengehalten, es existieren keine intermolekularen Abstände, die kurz genug sind, um auf stärkere Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen schließen zu lassen. Das Molekül von 2 ist nicht quadratisch-planar gebaut, wie man es für einen Rh(I)-Komplex eigentlich erwarten sollte, sondern die Anordnung der Atome P(1), P(2), C(1) und Cl um das Rh-Atom entspricht mehr einem, allerdings stark verzerrten Tetraeder. Die Ausgleichsebene durch diese vier Atome (Ebene I) geht in etwa durch das Rhodiumatom (Abstand von der Ebene -0.09 \AA), P(1) und P(2) liegen jedoch in einem Abstand von -0.45 \AA von dieser Ebene, Cl und C(1) dagegen um 0.35 bzw. 0.55 \AA in der entgegengesetzten Richtung entfernt. Der Winkel P(1)–Rh–P(2) weicht mit $162.3(5)^\circ$ erheblich von 180° ab und auch die Phosphor-Rhodium-Chlor-Winkel (Mittelwert 94.0°) lassen die Abweichung von einer planar-quadratischen Koordination deutlich erkennen.

Vergleichbare Abweichungen von einer planar-quadratischen Anordnung wurden auch bei anderen ähnlich aufgebauten Rhodium(I)-Komplexen gefunden: im *trans*-Chlorothiocarbonylbis-(triphenylphosphin)rhodium(I)¹²⁾ besitzt das Rhodiumatom in etwa die erwartete quadratisch-planare Koordination, es liegt jedoch eine geringe Verzerrung vor; der Winkel P(1)–Rh–P(2) beträgt 175.6(1)°, die Winkel P(1)–Rh–Cl und P(2)–Rh–Cl betragen 89.4(1) bzw. 87.3(1)°. In der Verbindung Chlorotris(triphenylphosphin)rhodium(I) ist die Verzerrung in Richtung auf eine tetraedrische Anordnung noch stärker zu beobachten¹³⁾.

Die Bindungslängen im hier untersuchten Rhodiumkomplex entsprechen denen in ähnlichen Verbindungen. Allerdings ist die Phosphor-Rhodium-Bindung mit 2.434 Å (Mittelwert) deutlich länger als in den genannten Triphenylphosphinkomplexen, in denen die Rh–P-Bindungslängen zwischen 2.218 und 2.336 Å liegen. Die Rh–P-Bindung in **2** dürfte also im wesentlichen eine σ -Bindung ohne nennenswerte Doppelbindungsanteile sein. Der Rh–Cl-Abstand in **2** ist mit 2.412(2) Å ebenfalls etwas größer als die vergleichbaren Abstände in den Triphenylphosphinkomplexen, die 2.386 bzw. 2.379 Å betragen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Carbonylchlorobis(tri-tert-butylphosphin)rhodium(I) (2): Alle Reaktionen werden unter sorgfältig von O₂ und H₂O befreitem Argon durchgeführt. Eine Lösung von 0.20 g (0.52 mmol) Tetracarbonyl- μ -dichlorodirrhodium (1) in 10 ml Pentan wird unter Rühren mit 1.24 g (6.2 mmol) Tri-tert-butylphosphin versetzt. Dabei kommt es zur Abspaltung von Kohlenmonoxid. Die Lösung färbt sich dunkelrot. Nach einiger Zeit fällt der Komplex **2** als rote Substanz aus, wird zweimal sehr schnell mit jeweils 2 ml Pentan gewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. (bezogen auf eingesetztes 1) etwa 40%. Um ein sauberes kristallines Produkt zu erhalten, empfiehlt es sich, die Substanz in tri-tert-butylphosphinhaltigem CH₂Cl₂ zu lösen und mit Methanol zu überschichten. Die Verbindung zerfällt bei der Schmp.-Bestimmung im abgeschlossenen Kapillarröhrchen oberhalb von 107°C.

IR (in Nujol): 1960 m, 1928 st, 1912 m, 1880 Sch, 1390 st, 1372 m, 1368 m, 1260 s, 1190 Sch, 1169 m, 1020 m, 928 m, 804 m, 597 m, 560 m, 498 st, 278 s. In Pentan: 1982 s, 1970 st, 1923 cm⁻¹ m. (In KBr): 3010 Sch, 2982 m, 2945 Sch, 2895 st, 2878 Sch, 1955 s, 1924 st, 1916 Sch, 1482 m, 1450 Sch, 1391 m, 1368 m, 1360 m, 1260 s, 1190 Sch, 1168 m, 1020 m, 930 m, 804 m, 595 m, 560 m, 495 cm⁻¹ st.

C₂₅H₅₄ClOP₂Rh (571.0) Ber. C 52.59 H 9.53 Gef. C 51.39 H 9.80

Dicarbonyl- μ -dichlorobis(tri-tert-butylphosphin)dirrhodium(3): Eine Lösung von 0.40 g (1.03 mmol) **1** in 10 ml Pentan wird mit 0.42 g (2.07 mmol) Tri-tert-butylphosphin versetzt. Dabei erfolgt Kohlenmonoxidabspaltung. Die Lösung wird 30 min unter Rückfluß erhitzt und anschließend bei Raumtemp. stehengelassen. Nach 24 h wird der gebildete Niederschlag filtriert und zweimal mit je 2 ml Pentan gewaschen. Ausb. etwa 60%. Eine weitere Reinigung der gelbroten Kristalle ist durch Umkristallisation aus CH₂Cl₂/CH₃OH möglich. Zers.-P. 145°C.

IR (in Nujol): 1960 st, 1918 s, 1482 Sch, 1462 st, 1401 Sch, 1395 m, 1378 st, 1340 Sch, 1305 s, 1260 s, 1168 m, 1019 m, 970 s, 931 m, 808 m, 735 Sch, 722 m, 607 st, 570 s, 507 st, 490 s, 478 s, 287 m, 241 cm⁻¹ s. (In Pentan): 1982 s, 1970 cm⁻¹ st.

C₂₆H₅₄Cl₂O₂P₂Rh₂ (737.4) Ber. C 42.34 H 7.38

Gef. C 41.98 H 7.41 Mol.-Masse 757 (kryoskop. in Benzol)

¹²⁾ J. L. de Boer, D. Rogers, A. C. Skapski und P. G. H. Troughton, Chem. Commun. 1966, 756.

¹³⁾ P. B. Hitchcock, M. McPartlin und R. Mason, Chem. Commun. 1969, 1367.