

Basische Metalle, XLII<sup>1)</sup>

## Die Metall-Basizität der Komplexe $C_5Me_5Rh(PMe_3)_2$ , $C_5Me_5Rh(C_2H_4)PMe_3$ und $C_5Me_5Rh(C_2H_4)P_2Me_4$ : Neue Pentamethylcyclopentadienylrhodium(I)- und -rhodium(III)-Verbindungen

Bernd Klingert und Helmut Werner\*

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

Eingegangen am 2. August 1982

$[C_5Me_5RhCl_2]_2$  reagiert mit Na/Hg in Gegenwart von  $PR_3$  ( $PR_3 = PMe_3, PMe_2Ph, PMe_2H, P(OMe)_3$ ) zu  $C_5Me_5Rh(PR_3)_2$  (1–4). Aus dem Komplex  $C_5Me_5Rh(PMe_3)_2$  (1) werden durch oxidative Addition die Verbindungen  $[C_5Me_5RhH(PMe_3)_2]PF_6$  (5),  $[C_5Me_5RhCH_3(PMe_3)_2]I$  (6),  $[C_5Me_5RhCOCH_3(PMe_3)_2]PF_6$  (7) und  $[C_5Me_5RhI(PMe_3)_2]I$  (8a) synthetisiert. Durch Halogenabstraktion entsteht aus 8a und  $AgPF_6$  in Aceton (S) der Komplex  $[C_5Me_5Rh(PMe_3)_2(S)](PF_6)_2$  (10), der mit  $PMe_3$  zu  $[C_5Me_5Rh(PMe_3)_3](PF_6)_2$  (11a) reagiert. Die aus  $C_5Me_5Rh(C_2H_4)_2$  und  $PMe_3$  bzw.  $P_2Me_4$  erhaltenen Verbindungen  $C_5Me_5Rh(C_2H_4)PMe_3$  (12) und  $C_5Me_5Rh(C_2H_4)P_2Me_4$  (13) reagieren mit einer äquimolaren Menge  $CH_3I$  zu  $C_5Me_5RhCH_3(PMe_3)I$  (17) bzw.  $C_5Me_5RhCH_3(P_2Me_4)I$  (18). Die Umsetzung von 13 mit einem Überschuß an  $CH_3I$  führt unter Spaltung der P–P- und gleichzeitiger Knüpfung einer Rh–P-Bindung zu dem Kation  $[C_5Me_5RhI(PMe_3)_2]^+$ . Die Darstellung der Komplexe  $C_5Me_5Rh(\eta^2-CS_2)PMe_3$  (15),  $C_5Me_5Rh(C_2H_4)PMe_2P(E)Me_2$ ,  $E = S$  (19),  $Se$  (20), und  $C_5Me_5RhI_2(P_2Me_4)$  (21) wird ebenfalls beschrieben.

Basic Metals, XLII<sup>1)</sup>

### The Metal Basicity of the Complexes $C_5Me_5Rh(PMe_3)_2$ , $C_5Me_5Rh(C_2H_4)PMe_3$ , and $C_5Me_5Rh(C_2H_4)P_2Me_4$ : New Pentamethylcyclopentadienylrhodium(I) and -rhodium(III) Compounds

$[C_5Me_5RhCl_2]_2$  reacts with Na/Hg in presence of  $PR_3$  ( $PR_3 = PMe_3, PMe_2Ph, PMe_2H, P(OMe)_3$ ) to yield  $C_5Me_5Rh(PR_3)_2$  (1–4). Complex  $C_5Me_5Rh(PMe_3)_2$  (1) is used as starting material to form by oxidative addition the compounds  $[C_5Me_5RhH(PMe_3)_2]PF_6$  (5),  $[C_5Me_5RhCH_3(PMe_3)_2]I$  (6),  $[C_5Me_5RhCOCH_3(PMe_3)_2]PF_6$  (7), and  $[C_5Me_5RhI(PMe_3)_2]I$  (8a). Abstraction of halogen from 8a with  $AgPF_6$  in acetone (S) gives the complex  $[C_5Me_5Rh(PMe_3)_2(S)](PF_6)_2$  (10) which reacts with  $PMe_3$  to yield  $[C_5Me_5Rh(PMe_3)_3](PF_6)_2$  (11a). The compounds  $C_5Me_5Rh(C_2H_4)PMe_3$  (12) and  $C_5Me_5Rh(C_2H_4)P_2Me_4$  (13) which are obtained from  $C_5Me_5Rh(C_2H_4)_2$  and  $PMe_3$  or  $P_2Me_4$  react with an equimolar amount of  $CH_3I$  to form  $C_5Me_5RhCH_3(PMe_3)I$  (17) and  $C_5Me_5RhCH_3(P_2Me_4)I$  (18), respectively. The reaction of 13 with an excess of  $CH_3I$  leads by cleavage of the P–P and simultaneous formation of a Rh–P bond to the cation  $[C_5Me_5RhI(PMe_3)_2]^+$ . The preparation of the complexes  $C_5Me_5Rh(\eta^2-CS_2)PMe_3$  (15),  $C_5Me_5Rh(C_2H_4)PMe_2P(E)Me_2$ ,  $E = S$  (19),  $Se$  (20), and  $C_5Me_5RhI_2(P_2Me_4)$  (21) is also described.

Halbsandwichkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $C_5H_5ML_2$  und  $C_5H_5MLL'$  ( $M = Co, Rh$ ;  $L$  und  $L' =$  Zweielektronendonoriganden) besitzen ein nucleophiles

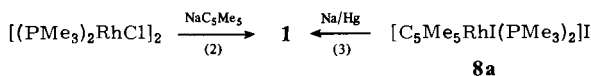
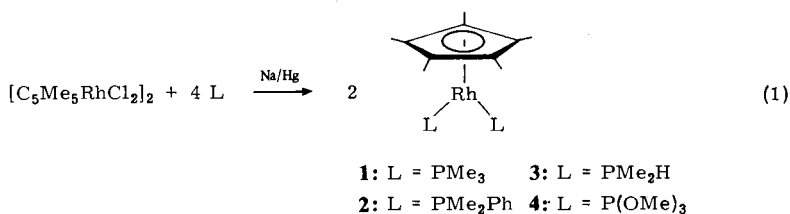
Metallatom und reagieren mit einer Vielzahl von elektrophilen Substraten unter Knüpfung einer neuen Metall-Element-Bindung<sup>2)</sup>. Die Reaktivität ist besonders ausgeprägt, wenn  $L = L' = \text{PMe}_3$  ist, so daß in der Reihe der Cyclopentadienyl-Komplexe die Verbindungen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ <sup>3)</sup> und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$ <sup>4)</sup> die stärksten Metall-Basen sind.

Noch nucleophiler (d. h. noch *metall-basischer*) sollten die entsprechenden Penta-methylcyclopentadienyl-Komplexe  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{ML}_2$  und  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{MLL}'$  sein. Wir hatten kürzlich über die Darstellung von  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$  und  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CO}$  berichtet und diese Erwartung bestätigt gefunden<sup>5)</sup>. Es war uns allerdings nicht gelungen, durch Methylierung bzw. Acylierung von  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$  Salze der Kationen  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)_2]^+$  bzw.  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{CoCOR}(\text{PMe}_3)_2]^+$  zu erhalten; in diesen Fällen ist vermutlich der Elektronentransfer von der Metall-Base auf das Elektrophil im Vergleich zu der elektrophilen Addition kinetisch begünstigt<sup>5)</sup>.

Wie würden sich nun die entsprechenden Rhodiumverbindungen  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$  und  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{L}$  verhalten? Über ihre Chemie war im Gegensatz zu derjenigen von  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$ <sup>6,7)</sup> bisher nichts bekannt, wenn man die Ergebnisse zur Reaktivität der von uns kürzlich beschriebenen Carbonylkomplexe  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{PMe}_3$  und  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{P}_2\text{Me}_4$  einmal ausnimmt<sup>8)</sup>. Wir stellen in der vorliegenden Arbeit die Verbindungen  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{PR}_3)_2$  ( $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMe}_2\text{H}, \text{P}(\text{OMe})_3$ ),  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3$  und  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{P}_2\text{Me}_4$  vor, berichten über ihr Verhalten gegenüber Elektrophilen und zeigen an einem Beispiel, daß in der Koordinationssphäre eines Metalls unter sehr schonenden Bedingungen die Spaltung einer Phosphor-Phosphor-Bindung unter gleichzeitiger Knüpfung einer Metall-Phosphor-Bindung möglich ist.

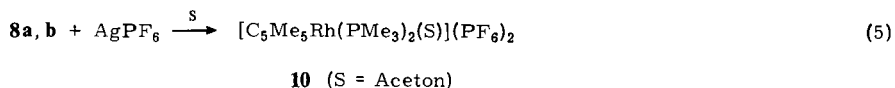
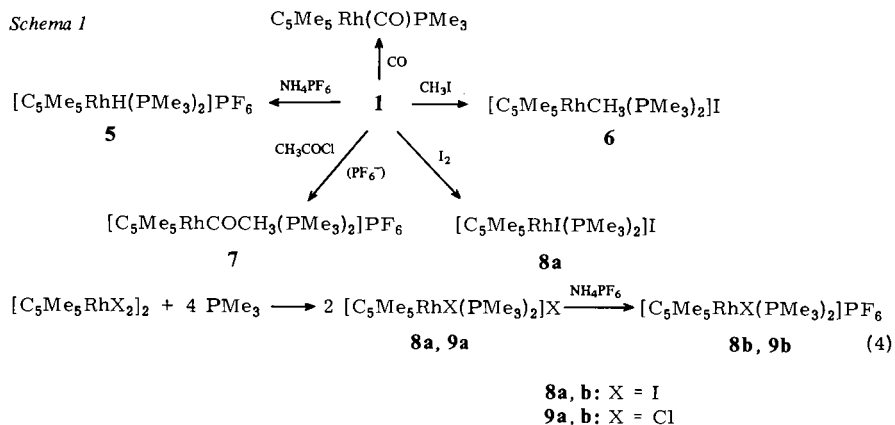
## 1. Neutrale und kationische Bis(phosphan)rhodium(I)- und -rhodium(III)-Komplexe

Die Reduktion von  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCl}_2]_2$  mit Zink in CO- bzw. mit Ethanol in  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Atmosphäre ergibt nach *Maitlis* et al.<sup>9)</sup> die Komplexe  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$  und  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ . Auf ähnliche Weise, jedoch mit Na/Hg als Reduktionsmittel, gelingt die Darstellung der Verbindungen **1**–**4**. Der Bis(trimethylphosphan)-Komplex **1** ist auch ausgehend von  $[(\text{PMe}_3)_2\text{RhCl}]_2$ <sup>10)</sup> oder **8a** (s. u.) erhältlich.

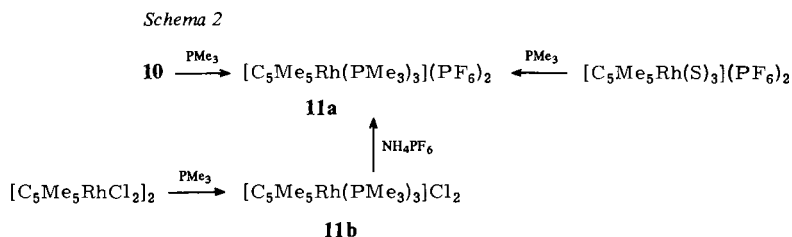


**1** und **4** sind bei Raumtemperatur rote Feststoffe, **2** und **3** sind Öle, die sich alle in unpolaren organischen Lösungsmitteln gut lösen. Ihre Zusammensetzung ist durch Elementaranalysen und Massenspektren gesichert. (Für <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten siehe Tab. 1.)

Die ausgeprägte Metall-Basizität von **1** wird durch die rasch ablaufenden Protonierungs-, Methylierungs- und Acylierungsreaktionen bestätigt (Schema 1). Im Gegensatz zu  $C_5Me_5Co(PMe_3)_2$  verhält sich der Rhodiumkomplex **1** damit auch gegenüber  $CH_3I$  und  $CH_3COCl$  „normal“ und gibt die erwarteten Produkte. Mit Iod entsteht der Iodobis(phosphan)rhodium(III)-Komplex **8a**, mit CO die schon früher von uns<sup>8)</sup> aus  $C_5Me_5Rh(CO)_2$  und  $PMe_3$  erhaltene Verbindung  $C_5Me_5Rh(CO)PMe_3$ . **8a** kann auch – ebenso wie **9a** – nach Gl. (4) dargestellt werden; Umfällen mit  $NH_4PF_6$  liefert die entsprechenden  $PF_6^-$ -Salze **8b**, **9b**.



Durch Halogenabstraktion entsteht aus  $[C_5H_5RhI(PMe_3)_2]I$  in Aceton (S) der Solvenskomplex  $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2(S)](PF_6)_2$ <sup>10)</sup>. Analog reagieren auch **8a** und **8b** mit  $AgPF_6$  zu  $[C_5Me_5Rh(PMe_3)_2(S)](PF_6)_2$  (**10**). Das koordinierte Acetonmolekül ist leicht durch bessere Donorliganden zu verdrängen. Mit  $PMe_3$  bildet sich rasch  $[C_5Me_5Rh(PMe_3)_3](PF_6)_2$  (**11a**). Das Chlorid des Dikations  $[C_5Me_5Rh(PMe_3)_3]^{2+}$  (**11b**) ist auch aus  $[C_5Me_5RhCl_2]_2$  und überschüssigem  $PMe_3$  erhältlich; es kann mit  $NH_4PF_6$  zu **11a** umgefällt werden. Die in Schema 2 zusammengefaßten Komplexsalze sind entweder völlig oder zumindest weitgehend luftstabil und nicht nur elementaranalytisch sondern auch durch Leitfähigkeitsmessungen und NMR-Daten (Tab. 1) charakterisiert.



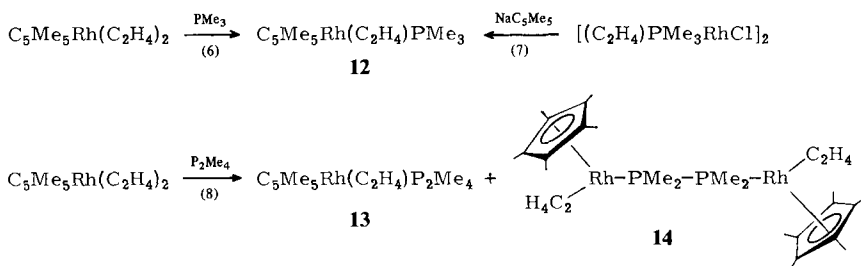
Tab. 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Komplexe **1**–**11** ( $^1\text{H}$ :  $\delta$  in ppm, int. TMS;  $^{31}\text{P}$ :  $\delta$  in ppm, 85proz. Phosphorsäure ext.;  $J$  und  $N$  in Hz)

Komplex	Solvens <sup>a)</sup>	$\delta$	$C_5Me_5$	$J_{PH}$	$J_{RH}$	$\delta$	$PR_3$	$J_{RH}$	$N$	$\delta$	$RhR$ $J_{PH}$	$J_{RH}$	$\delta$	$PR_3$	$J_{RH}$
<b>1</b>	B	2.16 (dt)		1.7	0.5	1.30 (dvt)		1.1	7.6				-7.33 (d)		215.9
<b>2</b>	B	1.95 (dt)		1.8	0.5	1.30 (dvt) 7.5 (m)		1.2	7.3				12.81 (d)		220.3
<b>3</b>	B	2.16 (dt)		2.1	0.5	1.35 (ddd) <sup>b)</sup>		1.3					-20.20 (d)		214.4
<b>4</b>	B	2.22 (dt)		2.8	0.5	3.55 (vt)			12.1				157.24 (d)		320.1
<b>5</b>	N	2.00 (ddt) <sup>c)</sup>		2.7	0.4	1.60 (dvt)		1.0	10.4	-13.3 (dt)	36.5	22.5	-2.87 (d)		137.0
<b>6</b>	N	1.83 (dt)		2.8	0.4	1.55 (dvt)		0.9	10.2	0.15 (dt)	3.6	1.2	0.57 (d)		142.9
<b>7</b>	N	1.90 (dt)		2.7	0.4	1.63 (dvt)		1.0	10.0	2.50 (t)	0.6		-3.69 (d)		154.8
<b>8a</b>	N	2.00 (t)		3.2		-1.80 (dvt)		0.7	10.7				-3.88 (d)		134.0
<b>9a</b>	N	1.80 (t)		3.2		1.70 (dvt)		0.7	11.0				0.80 (d)		132.5
<b>10</b>	D <sup>d)</sup>	1.90 (t)		3.2		1.70 (dvt)		0.7	10.8						
<b>11b</b>	N	2.05 (q)		3.4		1.85 (dvt)		0.7	10.6				-6.88 (d)		123.6

<sup>a)</sup> B =  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , N =  $[\text{D}_2]\text{Nitromethan}$ , D =  $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$ . — <sup>b)</sup>  $J_{PH} = 8.4$ ;  $J_{HH} = 5.7$  Hz; Signal von  $\text{PMe}_2\text{H}$  nicht genau zu lokalisieren. — <sup>c)</sup>  $J_{HH} = 1.3$  Hz. — <sup>d)</sup> Signal von  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  bei 1.74 ppm (s).

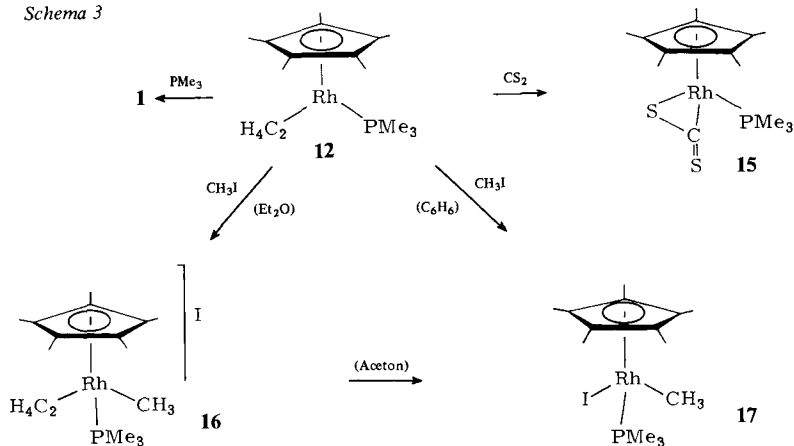
## 2. Synthese und Eigenschaften der Ethen-Komplexe $C_5Me_5Rh(C_2H_4)L$ ( $L = PMe_3, P_2Me_4$ )

Die Erfahrungen, die wir bezüglich der Reaktivität des Cyclopentadienylrhodium-Komplexes  $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$  gewonnen hatten<sup>11)</sup> (der u. a. die Synthese von Rh-Carbenoid-<sup>12)</sup>, Rh-CS<sub>2</sub>-<sup>13)</sup>, Rh-CSSe-<sup>14)</sup> und Rh-CS-Verbindungen<sup>14)</sup> ermöglicht), veranlaßten uns, auch den analogen Vertreter aus der  $C_5Me_5$ -Reihe (**12**) sowie das Pendant mit  $P_2Me_4$  statt  $PMe_3$  (**13**) darzustellen. Dies gelingt ausgehend von  $C_5Me_5Rh(C_2H_4)_2$ <sup>9a)</sup>. Bei 120 °C beträgt die Reaktionszeit für die Darstellung von **12** 24 Stunden, für diejenige von **13** dagegen 5 Tage. Bei der Umsetzung mit  $P_2Me_4$  entsteht zusätzlich eine geringe Menge des Zweikernkomplexes **14**. Die Trimethylphosphan-Verbindung **12** läßt sich auch aus  $[(C_2H_4)PMe_3RhCl]_2$ <sup>11)</sup> und  $NaC_5Me_5$  gewinnen. **12** und **13** sind sowohl in Lösung als auch in fester Form luftempfindlich, während **14** an Luft ziemlich stabil ist. **13** zersetzt sich selbst unter Stickstoff langsam bei Raumtemperatur. Die zu **12** analoge Triphenylphosphan-Verbindung  $C_5Me_5Rh(C_2H_4)PPh_3$  haben *Diversi et al.* zuerst bei der Reaktion von  $C_5Me_5RhI_2(PPh_3)$  mit  $BrMg[CH_2]_4MgBr$  erhalten<sup>15a)</sup>, wobei die Quelle für den  $C_2H_4$ -Liganden überraschenderweise das Solvens  $Et_2O$  ist. Die Darstellung ist auch aus  $C_5Me_5Rh(C_2H_4)_2$  und  $PPh_3$  möglich<sup>15b)</sup>.



Erwartungsgemäß ist in dem Ethen-Komplex **12** der Olefinligand leicht substituierbar. Mit  $PMe_3$  entsteht – allerdings erst nach mehrtägigem Erwärmen in Benzol – die Verbindung **1**, mit  $CS_2$  bereits bei Raumtemperatur der Komplex  $C_5Me_5Rh(\eta^2-CS_2)$ -

Schema 3

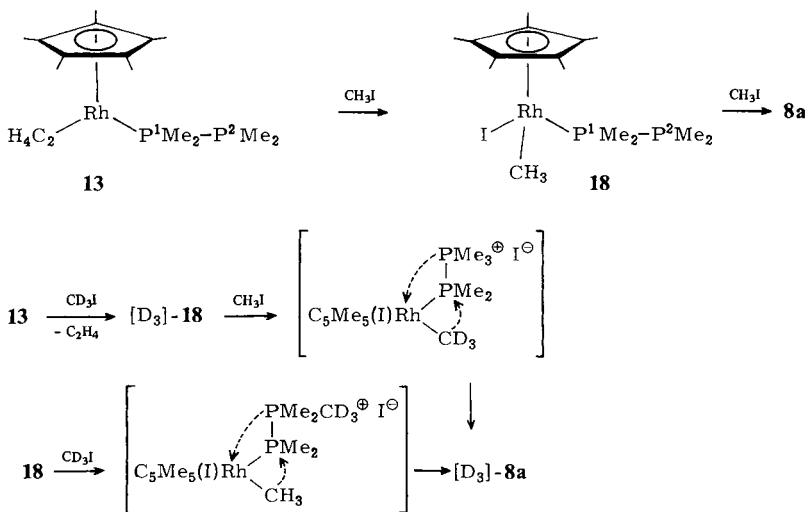


$\text{PMe}_3$  (**15**). Die *dihapto*-Koordination des Schwefelkohlenstoffs in **15**, analog wie in  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CS}_2)\text{PMe}_3$ <sup>13</sup>, steht aufgrund der spektroskopischen Daten außer Zweifel.

Der Verlauf der Umsetzung von **12** mit Methyljodid ist solvensabhängig. In Ether erhält man den analytisch gesicherten, salzartigen Komplex  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3]\text{I}$  (**16**), der in fester Form langsam, in Nitromethan- oder Aceton-Lösung dagegen sehr rasch Ethen abspaltet. Unter gleichzeitiger Koordination des Iodidanions bildet sich die Neutralverbindung  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCH}_3(\text{PMe}_3)\text{I}$  (**17**). Wegen der Labilität von **16** ist keine Leitfähigkeitsmessung und keine Aufnahme von NMR-Spektren möglich. **17** ist ein roter, kristallisierter, luftstabiler Feststoff, der auch direkt aus **12** und Methyljodid in Benzol entsteht (Schema 3).

Die Untersuchungen zur Reaktivität des Tetramethyldiphosphan-Komplexes **13** erbrachten einige überraschende Resultate. Unter den gleichen Bedingungen (Benzol, 25 °C), unter denen die Carbonylverbindung  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{P}_2\text{Me}_4$  mit einer äquimolaren Menge Methyljodid zu  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCOCH}_3(\text{P}_2\text{Me}_4)\text{I}$  reagiert<sup>8)</sup>, setzt sich **13** unter Abspaltung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  zu  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCH}_3(\text{P}_2\text{Me}_4)\text{I}$  (**18**) um. Selbst in Ether als Solvens läßt sich ein ionischer Komplex  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4)\text{P}_2\text{Me}_4]\text{I}$  nicht eindeutig nachweisen. Die Bildung der in Form dunkelroter Kristalle isolierten Verbindung **18** zeigt, daß auch in **13** das Metall nucleophiler als das nicht koordinierte Phosphoratom  $\text{P}^2$  ist.

Schema 4



Mit überschüssigem Methyljodid reagiert **13**, sehr wahrscheinlich über **18** als Zwischenstufe, zu  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhI}(\text{PMe}_3)_2]\text{I}$  (**8a**). Es ist anzunehmen, daß bei der Umwandlung von **18** in **8a** primär das Phosphoratom  $\text{P}^2$  methyliert wird und danach unter Wanderung der  $\text{P}^2\text{Me}_3$ -Gruppe an das Metall und *gleichzeitiger* Knüpfung der  $\text{H}_3\text{C}-\text{P}^1\text{Me}_2$ -Bindung das Kation  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhI}(\text{PMe}_3)_2]^+$  entsteht. Deuterierungsexperimente stützen diesen Vorschlag zum Reaktionsmechanismus (Schema 4). Bei der Einwirkung von  $\text{CD}_3\text{I}$  auf **13** bildet sich der Komplex  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCD}_3(\text{P}_2\text{Me}_4)\text{I}$  ( $[\text{D}_3]\text{-18}$ ), dessen <sup>1</sup>H-NMR-

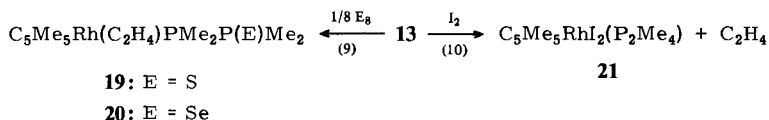
Tab. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Komplexe **12** – **15**, **17** – **21**, in  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $\delta$  in ppm, int. TMS;  $J$  in Hz)

Komplex	$\text{C}_5\text{Me}_5$		$^1\text{PMe}_2$		$^2\text{PMe}_2$		$\text{C}_2\text{H}_4$ $\delta$
	$\delta$	$J_{\text{P}^1\text{H}}$	$\delta$	$J_{\text{P}^1\text{H}}$	$\delta$	$J_{\text{P}^1\text{H}}$	
<b>12</b>	2.00 (dd)	2.0	0.95 (dd)	8.2	1.0	4.1	1.77 (m) <sup>a)</sup>
<b>13</b>	2.05 (dd)	1.9	1.00 (ddd)	7.4	1.2	6.0	1.70 (dd) <sup>b)</sup> 1.85 (dd) <sup>c)</sup>
<b>14</b>	1.93 <sup>d)</sup>		1.25 (m) <sup>e)</sup>				$\eta$
<b>15</b>	1.75 (dd)	2.4	1.03 (dd)	9.8	1.0		
<b>17<sup>g)</sup></b>	1.70 (dd)	2.8	1.32 (dd)	9.8	0.9		
<b>18<sup>h)</sup></b>	1.85 (dt)	2.6	1.35 (ddd) <sup>i)</sup>	8.8	4.2	4.5	12.0
		0.4	1.60 (ddd) <sup>i)</sup>	9.2	5.0	4.5	11.6
<b>19</b>	1.76 (ddd)	2.0 <sup>j)</sup>	1.23 (ddd)	11.6	1.1	4.9	11.6
<b>20</b>	1.80 (ddd)	1.8 <sup>j)</sup>	1.20 (ddd)	11.6	1.1	4.5	11.6
<b>21</b>	1.95 (d)	3.0	1.85 (ddd)	9.6	0.9	4.6	11.8

a) Nach  $^3\text{P}$ -Entkopplung zwei Signale bei  $\delta = 1.73$  (d),  $J_{\text{RhH}} = 2.3$  Hz; 1.80 (d),  $J_{\text{RhH}} = 1.8$  Hz,  $J_{\text{P}^1\text{H}} = 1.5$  Hz,  $J_{\text{RhH}} = 2.3$  Hz. – c)  $J_{\text{P}^1\text{H}} = 7.2$  Hz,  $J_{\text{RhH}} = 2.0$  Hz. – d) Signal entsteht durch Überlagerung von dvt ( $N = 2.2$ ,  $J_{\text{RhH}} = 0.5$  Hz) und dt ( $J_{\text{P}^1\text{H}} = 1.7$ ,  $J_{\text{P}^2\text{H}} = 0.5$ ,  $J_{\text{RhH}} = 0.5$  Hz). – e) Nach  $^3\text{P}$ -Entkopplung Dublett,  $J_{\text{RhH}} = 1.0$  Hz. – f) Signal nicht genau lokalisierbar. – g)  $\text{RhCH}_3$ :  $\delta = 0.85$  (dd),  $J_{\text{P}^1\text{H}} = 6.9$ ,  $J_{\text{RhH}} = 2.3$  Hz. – h)  $\text{RhCH}_3$ :  $\delta = 1.15$  (dd),  $J_{\text{P}^1\text{H}} = 6.6$  Hz,  $J_{\text{RhH}} = 2.4$  Hz. – i) Diastereotope Methylgruppen. – j)  $J_{\text{P}^2\text{H}} = 0.8$  Hz. – k) Signal der  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Protonen von den  $\text{P}_2\text{Me}_4$ -Signalen verdeckt.

Spektrum mit Ausnahme des fehlenden Signals der RhCH<sub>3</sub>-Protonen mit demjenigen von **18** übereinstimmt. Die Zusammensetzung von [D<sub>3</sub>]-**18** wird darüber hinaus auch durch das Massenspektrum bestätigt. Sowohl bei der Umsetzung von [D<sub>3</sub>]-**18** mit CH<sub>3</sub>I als auch bei der Reaktion von **18** mit CD<sub>3</sub>I erhält man [C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>RhI(PMe<sub>3</sub>(PMe<sub>2</sub>CD<sub>3</sub>))I] ([D<sub>3</sub>]-**8a**), jedoch kein deuteriumreicheres Produkt, was für eine *intramolekulare* Bildung der beiden Trimethylphosphanliganden in der Koordinationssphäre des gleichen Metallatoms spricht. Das Auftreten von *freiem* PMe<sub>3</sub> bzw. PMe<sub>2</sub>CD<sub>3</sub> scheidet aus, da diese Moleküle mit CH<sub>3</sub>I bzw. CD<sub>3</sub>I sofort zu dem entsprechenden Phosphoniumiodid reagieren würden, was aber nicht nachweisbar ist.

Die Umsetzungen von **13** mit Schwefel bzw. Selen ergeben gemäß Gl. (9) die Verbindungen **19**, **20**. Es sind gelbbraune, luftempfindliche Feststoffe, die sich in unpolaren organischen Solvenzien nur mäßig lösen. Mit I<sub>2</sub> reagiert **13** unter Ethenabspaltung zu dem Diidorhodium(III)-Komplex **21**, der weinrote, luftstabile Kristalle bildet. Die <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten der Verbindungen **12** – **15** und **17** – **21** sind in Tab. 2 und 3 angegeben.



Tab. 3. <sup>31</sup>P-NMR-Daten der Komplexe **12** – **15**, **17** – **21**, in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (δ in ppm, 85proz. Phosphorsäure ext.; J in Hz)

Komplex	δ	P <sup>1</sup>		δ	P <sup>2</sup>	
		J <sub>P<sup>1</sup>Rh</sub>	J <sub>P<sup>1</sup>P<sup>2</sup></sub>		J <sub>P<sup>2</sup>Rh</sub>	
<b>12</b>	-2.84 (d)	201.0				
<b>13</b>	-4.49 (dd)	199.5	241.2	-64.29 (dd)		4.5
<b>14</b>	19.87 <sup>a)</sup>		127.8			
<b>15</b>	-5.60 (d)	184.6				
<b>17</b>	4.02 (d)	156.3				
<b>18</b>	-10.09 (dd)	154.8	270.9	-62.80 (dd)		7.4
<b>19</b>	8.37 (dd)	206.9	132.5	35.95 (dd)		7.4
<b>20</b>	8.39 (dd)	198.0	151.8	18.28 (dd)		16.4
<b>21</b>	-15.91 (dd)	137.0	290.3	-58.13 (dd)		6.0

<sup>a)</sup> Spektrum vom XAA'X'-Typ; <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 198.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PRh</sub> = 2.6 Hz.

Unser Dank richtet sich an die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und an den *Verband der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Darüber hinaus sind wir den Firmen *BASF-Aktiengesellschaft* und *DEGUSSA* für wertvolle Chemikalienspenden sehr verbunden. Frau Dr. G. Lange danken wir für die Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C. P. Kneis für die <sup>31</sup>P-NMR-Messungen sowie Frau U. Neumann und Fräulein R. Schedl für die Ausführung von Elementaranalysen.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftabschluß mit gereinigtem Stickstoff oder Argon als Inertgas durchgeführt. Die Verbindungen NaC<sub>5</sub>Me<sub>5</sub><sup>16)</sup>, [C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>RhX<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (X = Cl, I)<sup>17)</sup>, [C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Rh(S)<sub>3</sub>]-



(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (S = Aceton)<sup>18</sup>), C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>9a</sup>), [(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub><sup>19</sup>) und [(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub><sup>20</sup>) wurden nach Literaturangaben dargestellt. – NMR: Varian T 60, XL 100 und Bruker WH 90. – IR: Perkin-Elmer 283 und 397. – MS: Varian MAT CH 7 (70 eV). – Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  in Nitromethan.

(Pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhodium(I) (1): (a) 115 mg Natrium (5.0 mmol) werden portionsweise zu 3 ml Quecksilber (203 mmol) gegeben, und das gebildete Amalgam wird nach Abkühlen auf Raumtemp. mit 30 ml Ether überschichtet. Es werden dann zuerst 456  $\mu$ l PMe<sub>3</sub> (4.5 mmol) und danach 618 mg [C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>RhCl]<sub>2</sub> (1.0 mmol) zugegeben. Die Mischung wird 4 h bei Raumtemp. gerührt, filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit 20 ml Pentan extrahiert, der Extrakt filtriert und auf ca. 5 ml eingengt. Nach Abkühlen auf –78 °C erhält man rote Kristalle, die noch einmal aus Pentan umkristallisiert und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 630 mg (81%).

(b) Eine Lösung von 358 mg [(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub> (0.5 mmol) in 10 ml THF wird mit 203  $\mu$ l PMe<sub>3</sub> (2.0 mmol) 30 min bei Raumtemp. gerührt, danach mit 5 ml einer 0.3 molaren Lösung von NaC<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> in THF versetzt und nochmals 4 h gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand mit 20 ml Pentan extrahiert, die Lösung filtriert und auf ca. 5 ml eingengt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausb. 117 mg (30%).

(c) 18 mg Natrium (0.8 mmol) werden zu 1 ml Quecksilber (77 mmol) gegeben, und das gebildete Amalgam wird nach Abkühlen auf Raumtemp. mit 20 ml Ether überschichtet. Nach Zugabe von 100 mg [C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>RhI(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]I (8a) (0.16 mmol) wird die Reaktionsmischung 5 h bei Raumtemp. gerührt, filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausb. 21 mg (33%). – Schmp. 100 °C. – MS:  $m/e$  = 390 (53%; M<sup>+</sup>), 314 (100; M<sup>+</sup> – PMe<sub>3</sub>), 238 (16; C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Rh<sup>+</sup>).

C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>P<sub>2</sub>Rh (390.3) Ber. C 49.24 H 8.52 Rh 26.37 Gef. C 49.08 H 8.33 Rh 26.57

Die Darstellung der Komplexe 2–4 erfolgt analog wie für 1 unter (a) beschrieben. Man erhält 2 und 3 als rote Öle, 4 als orangefarbene Kristalle. Ausb. 65–75%.

(Pentamethylcyclopentadienyl)bis(dimethylphenylphosphan)rhodium(I) (2)

C<sub>26</sub>H<sub>37</sub>P<sub>2</sub>Rh (514.4) Ber. C 60.71 H 7.25 Rh 20.00 Gef. C 60.56 H 7.34 Rh 19.78

(Pentamethylcyclopentadienyl)bis(dimethylphosphan)rhodium(I) (3)

C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>P<sub>2</sub>Rh (362.2) Ber. C 46.42 H 8.07 P 17.10 Gef. C 46.26 H 7.95 P 17.25

(Pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphit)rhodium(I) (4): Schmp. 189 °C. – MS:  $m/e$  = 486 (56%; M<sup>+</sup>), 456 (14; M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), 362 [100; M<sup>+</sup> – P(OMe)<sub>3</sub>], 238 (29; C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Rh<sup>+</sup>).

C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Rh (486.3) Ber. C 39.52 H 6.84 Rh 21.16 Gef. C 39.41 H 6.60 Rh 21.17

Reaktion von C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Rh(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1) mit CO: In die im NMR-Rohr befindliche Lösung von 20 mg 1 (0.05 mmol) in 0.5 ml Benzol wird bei Raumtemp. 1 h CO eingeleitet. Das danach von der Lösung aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum stimmt mit dem einer Probe von C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Rh(CO)-PMe<sub>3</sub><sup>8</sup>) überein.

Hyrido(pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhodium(III)-hexafluorophosphat (5): Eine Lösung von 170 mg 1 (0.44 mmol) in 2 ml Ethanol wird mit 71 mg NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (0.44 mmol) versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag wird nach Dekantieren mehrmals mit Ethanol, Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Farblose Kristalle. Ausb. 116 mg (50%). –  $\Lambda$  = 85 cm<sup>2</sup>  $\Omega^{-1}$  mol<sup>-1</sup>.

C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>F<sub>6</sub>P<sub>3</sub>Rh (536.3) Ber. C 35.84 H 6.39 Rh 19.19 Gef. C 36.06 H 6.62 Rh 19.42

*Methyl(pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhodium(III)-iodid (6)*: Eine Lösung von 70 mg **1** (0.18 mmol) in 10 ml Ether wird unter Rühren tropfenweise mit 28 mg CH<sub>3</sub>I (0.2 mmol) versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag wird nach 10 min dekantiert, mehrmals mit Ether gewaschen und getrocknet. Nach Umkristallisation aus Nitromethan/Ether erhält man hellgelbe Kristalle. Ausb. 70 mg (73%). Schmp. 214 °C (Zers.). –  $\Lambda = 78 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>IP<sub>2</sub>Rh (532.2) Ber. C 38.36 H 6.82 Rh 19.33 Gef. C 38.29 H 6.56 Rh 19.43

*Acetyl(pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhodium(III)-hexafluorophosphat (7)*: Eine Lösung von 180 mg **1** (0.46 mmol) in 10 ml Ether wird unter Rühren tropfenweise mit 36 mg CH<sub>3</sub>COCl (0.46 mmol) versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und getrocknet. Nach Umfällen mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in Methanol und Umkristallisation aus Nitromethan/Ether erhält man hellgelbe Kristalle. Ausb. 167 mg (63%). – IR (KBr):  $\nu_{\text{CO}} = 1633 \text{ cm}^{-1}$ . –  $\Lambda = 90 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>F<sub>6</sub>OP<sub>3</sub>Rh (578.3) Ber. C 37.39 H 6.27 Rh 17.79 Gef. C 37.48 H 6.06 Rh 17.70

*Iodo(pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhodium(III)-iodid (8a)*: (a) Eine Lösung von 78 mg **1** (0.2 mmol) in 10 ml Ether wird tropfenweise mit einer Lösung von 51 mg Iod (0.2 mmol) in 5 ml Ether versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag wird mit Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält orangefelbe, luftstabile Kristalle. Ausb. 101 mg (78%).

(b) Eine Lösung von 98 mg [C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>RhI<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0.1 mmol) in 10 ml Aceton wird mit 41 µl PMe<sub>3</sub> (0.4 mmol) 15 h bei Raumtemp. gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Ausb. 117 mg (91%).

(c) Eine Lösung von 251 mg **18** (0.5 mmol) in 10 ml Benzol wird mit 710 mg CH<sub>3</sub>I (5.0 mmol) 24 h bei Raumtemp. gerührt. Es entsteht ein orangefarbener Niederschlag, der nach dem Trocknen aus Nitromethan/Ether umkristallisiert wird. Ausb. 225 mg (70%). Schmp. 204 °C (Zers.). –  $\Lambda = 69 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>I<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Rh (644.1) Ber. C 29.84 H 5.16 Rh 15.98 Gef. C 29.68 H 5.03 Rh 15.63

*Iodo(pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhodium(III)-hexafluorophosphat (8b)* gewinnt man durch Umfällen von **8a** mit einer äquimolaren Menge NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in wenig Methanol. Die ausfallenden Kristalle werden mit Methanol, Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 70%. –  $\Lambda = 72 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>F<sub>6</sub>IP<sub>3</sub>Rh (662.2) Ber. C 29.02 H 5.02 Rh 15.54 Gef. C 28.56 H 4.69 Rh 15.32

*Chloro(pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhodium(III)-chlorid (9a) und -hexafluorophosphat (9b)*: Eine Suspension von 432 mg [C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0.7 mmol) in 10 ml Aceton wird mit 284 µl PMe<sub>3</sub> (2.8 mmol) versetzt und 5 h bei Raumtemp. gerührt. Es entsteht ein gelber Niederschlag, der nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile aus Aceton/Ether umkristallisiert wird. Ausb. 523 mg (81%) **9a**. Schmp. 187 °C (Zers.).

C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Rh (461.2) Ber. C 41.67 H 7.21 Rh 22.31 Gef. C 40.88 H 7.37 Rh 22.22

Die Darstellung von **9b** folgt, ausgehend von **9a**, der Beschreibung für **8b**. Gelbe Kristalle. Ausb. 84%. –  $\Lambda = 72 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>ClF<sub>6</sub>P<sub>3</sub>Rh (570.7) Ber. C 33.67 H 5.83 Rh 18.03 Gef. C 33.88 H 5.74 Rh 17.73

*(Aceton)(pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhodium(III)-bis(hexafluorophosphat) (10)*: Eine Lösung von 146 mg **8a** (0.22 mmol) in 5 ml Aceton wird mit 115 mg AgPF<sub>6</sub> (0.45 mmol) versetzt und 10 min gerührt. Der gebildete Niederschlag (AgI) wird abfiltriert, mit Aceton gewaschen und das Filtrat i. Vak. auf ca. 5 ml eingengt. Nach Zugabe von Ether erhält

man orangefarbene Kristalle, die mit Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 120 mg (74%). –  $\Lambda = 174 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{F}_{12}\text{OP}_4\text{Rh}$  (783.3) Ber. C 30.91 H 5.32 Rh 13.94 Gef. C 30.70 H 5.44 Rh 13.83

(*Pentamethylcyclopentadienyl*)tris(trimethylphosphan)rhodium(III)-bis(hexafluorophosphat) (**11a**): (a) Eine Suspension von 123 mg  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCl}_2]_2$  (0.2 mmol) in 10 ml Aceton wird mit 215 mg  $\text{AgPF}_6$  (0.85 mmol) versetzt und der rasch ausfallende Niederschlag ( $\text{AgCl}$ ) nach 10 min filtriert. Das Filtrat wird mit 121  $\mu\text{l}$   $\text{PMe}_3$  (1.2 mmol) versetzt und 10 min gerührt. Nach Einengen der Lösung auf ca. 5 ml und Zugabe von Ether bilden sich gelbe Kristalle, die abfiltriert und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 223 mg (74%).

(b) Eine Lösung von 66 mg **8b** (0.1 mmol) in 10 ml Aceton wird mit 30 mg  $\text{AgPF}_6$  (0.12 mmol) versetzt und der rasch ausfallende Niederschlag ( $\text{AgI}$ ) nach 10 min filtriert. Die Weiterverarbeitung des Filtrats erfolgt wie unter (a) beschrieben. Die mit Ether gefällten Kristalle werden noch einmal aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Ausb. 45 mg (54%). –  $\Lambda = 173 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{F}_{12}\text{P}_5\text{Rh}$  (756.3) Ber. C 30.17 H 5.60 Rh 13.61 Gef. C 30.25 H 5.67 Rh 13.72

(*Pentamethylcyclopentadienyl*)tris(trimethylphosphan)rhodium(III)-dichlorid (**11b**): Eine Suspension von 450 mg  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCl}_2]_2$  in 10 ml Aceton wird mit 507  $\mu\text{l}$   $\text{PMe}_3$  (5.0 mmol) 5 h gerührt. Dabei fällt ein gelber Niederschlag aus. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Man erhält hellgelbe luftstabile Kristalle, die NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ) stimmt überein mit demjenigen von **11a** (siehe Tab. 1). Ausb. 758 mg (97%). Umfällen mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in Methanol ergibt quantitativ **11a**.

(*Ethen*)(*pentamethylcyclopentadienyl*)(*trimethylphosphan*)rhodium(I) (**12**): (a) Eine Lösung von 441 mg  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  (1.5 mmol) in 10 ml Benzol wird mit 228  $\mu\text{l}$   $\text{PMe}_3$  (2.25 mmol) versetzt und 24 h bei  $120^\circ\text{C}$  gerührt. Die zunächst gelbe Lösung nimmt dabei orange Farbe an. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der verbleibende Feststoff mit 10 ml Pentan extrahiert und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 5 ml eingengt und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Es bilden sich orangefarbene Kristalle, die noch einmal aus Pentan umkristallisiert werden. Ausb. 456 mg (89%).

(b) Eine Lösung von 778 mg  $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$  (2.0 mmol) in 10 ml THF wird mit 415  $\mu\text{l}$   $\text{PMe}_3$  (4.1 mmol) versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Danach werden 15 ml einer 0.3 molaren Lösung von  $\text{NaC}_5\text{Me}_5$  in THF zugegeben und weitere 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand in 5 ml Pentan suspendiert und über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Die Aufarbeitung des Eluats erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausb. 479 mg (35%). Schmp.  $58^\circ\text{C}$ . – MS:  $m/e = 342$  (19%;  $\text{M}^+$ ), 314 (100;  $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ ), 238 (21;  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}^+$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{PRh}$  (342.3) Ber. C 52.64 H 8.25 Rh 30.07 Gef. C 52.51 H 8.38 Rh 29.96

(*Ethen*)(*pentamethylcyclopentadienyl*)(*tetramethyldiphosphan*)rhodium(I) (**13**) und  $\mu$ -(*Tetramethyldiphosphan*)-bis(*ethen*)(*pentamethylcyclopentadienyl*)rhodium(I) (**14**): Eine Lösung von 1.0 g  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  (3.4 mmol) in 10 ml Benzol wird mit einem Überschuß (ca. 1 ml)  $\text{P}_2\text{Me}_4$  5 d bei  $120^\circ\text{C}$  gerührt. Die gelbe Lösung nimmt dabei langsam rote Farbe an. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand mit Pentan extrahiert. Das Filtrat wird i. Vak. auf ca. 5 ml eingengt und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Man erhält rote luftempfindliche Kristalle von **13**, die noch zweimal aus Pentan umkristallisiert werden. Ausb. 910 mg (69%). Der nach der Extraktion mit Pentan verbleibende Rückstand wird in Benzol gelöst und über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Nach dem Abziehen des Solvens erhält man rote Kristalle von **14**. Ausb. 56 mg (5%).

**13:** Schmp. 55 °C. – MS:  $m/e = 388$  (5%,  $M^+$ ), 360 (100;  $M^+ - C_2H_4$ ), 314 (22;  $C_5Me_5RhPMe_3^+$ ), 300 (48;  $C_5Me_5RhPMe_2H^+$ ), 238 (28;  $C_5Me_5Rh^+$ ).

$C_{16}H_{31}P_2Rh$  (388.3) Ber. C 49.50 H 8.05 Rh 26.50 Gef. C 49.12 H 8.12 Rh 25.91

**14:** Schmp. 184 °C. – MS:  $m/e = 654$  (1%,  $M^+$ ), 626 (16;  $M^+ - C_2H_4$ ), 598 (100;  $M^+ - 2 C_2H_4$ ), 583 (82;  $M^+ - 2 C_2H_4 - CH_3$ ), 416 [18;  $C_5Me_5Rh(P_2Me_4)C_4H_8^+$ ], 373 [13;  $(C_5Me_5)_2Rh^+$ ], 238 (13;  $C_5Me_5Rh^+$ ).

$C_{28}H_{50}P_2Rh_2$  (654.5) Ber. C 51.39 H 7.70 Gef. C 51.51 H 8.06

(Carbondisulfid)(pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)rhodium(I) (**15**): Eine Lösung von 186 mg **12** (0.54 mmol) in 10 ml Benzol wird mit 44  $\mu$ l  $CS_2$  (0.74 mmol) versetzt und 15 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der Rückstand mit Ether extrahiert und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 5 ml eingengt und auf  $-78^\circ C$  gekühlt. Man erhält rote Kristalle, die mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 126 mg (60%). Schmp. 95 °C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu_{CS} = 1160, 1143\text{ cm}^{-1}$ . – MS:  $m/e = 390$  (17%,  $M^+$ ), 358 (44;  $M^+ - S$ ), 314 (100;  $M^+ - CS_2$ ), 282 (30;  $C_5Me_5RhCS^+$ ), 238 (27;  $C_5Me_5Rh^+$ ).

$C_{14}H_{24}PRhS_2$  (390.3) Ber. C 43.08 H 6.20 Rh 26.36 Gef. C 43.10 H 6.23 Rh 26.27

(Ethen)(methyl)(pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)rhodium(III)-iodid (**16**): Eine Lösung von 118 mg **12** (0.35 mmol) in 10 ml Ether wird unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 57 mg  $CH_3I$  (0.40 mmol) in 3 ml Ether versetzt. Der sofort ausfallende rosafarbene Niederschlag wird mit Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 64 mg (38%). Schmp. 110 °C (Zers.).

$C_{16}H_{31}IPRh$  (484.2) Ber. C 39.69 H 6.45 Rh 21.25 Gef. C 38.86 H 6.74 Rh 21.09

Iodo(methyl)(pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)rhodium(III) (**17**): Eine Lösung von 85 mg **12** (0.25 mmol) in 5 ml Benzol wird mit 710 mg  $CH_3I$  (5.0 mmol) versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Der zunächst gebildete Niederschlag geht während dieser Zeit wieder in Lösung. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der verbleibende rote Feststoff mit 10 ml Ether extrahiert und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 5 ml eingengt und auf  $-78^\circ C$  gekühlt. Man erhält dunkelrote, luftstabile Kristalle, die mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 92 mg (81%). Schmp. 178 °C (Zers.). – MS:  $m/e = 456$  (13%,  $M^+$ ), 441 (80;  $M^+ - CH_3$ ), 365 (100;  $C_5Me_5RhI^+$ ), 314 (6;  $C_5Me_5RhPMe_3^+$ ), 237 (30;  $C_5Me_4CH_2Rh^+$ ).

$C_{14}H_{27}IPRh$  (456.1) Ber. C 36.86 H 5.97 Rh 22.56 Gef. C 36.96 H 5.77 Rh 22.22

Iodo(methyl)(pentamethylcyclopentadienyl)(tetramethyldiphosphan)rhodium(III) (**18**): Eine Lösung von 183 mg **13** (0.47 mmol) in 5 ml Benzol wird mit 67 mg  $CH_3I$  (0.47 mmol) versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Dabei ist eine langsame Gasentwicklung zu beobachten; in der Lösung ist NMR-spektroskopisch  $C_2H_4$  nachweisbar. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie für **17** beschrieben. Nach Umkristallisieren aus Ether erhält man wiederum dunkelrote Kristalle. Ausb. 169 mg (72%). Schmp. 105 °C. – MS:  $m/e = 502$  (6%,  $M^+$ ), 487 (52;  $M^+ - CH_3$ ), 441 (5;  $M^+ - PMe_2$ ), 380 [7;  $C_5Me_5RhCH_3(I)^+$ ], 365 (100;  $C_5Me_5RhI^+$ ), 360 (8;  $C_5Me_5RhP_2Me_4^+$ ), 237 (50;  $C_5Me_4CH_2Rh^+$ ).

$C_{15}H_{30}IP_2Rh$  (502.2) Ber. C 35.88 H 6.02 Rh 20.49 Gef. C 36.38 H 6.24 Rh 20.49

Die Darstellung von  $[D_3]$ -**18** erfolgt analog, ausgehend von **13** und  $CD_3I$ . – MS:  $m/e = 505$  (3%,  $M^+$ ), 487 (26;  $M^+ - CD_3$ ), 444 (3;  $M^+ - PMe_2$ ), 383 [8;  $C_5Me_5RhCD_3(I)^+$ ], 365 (100;  $C_5Me_5RhI^+$ ), 237 (60;  $C_5Me_4CH_2Rh^+$ ).

(Ethen)(pentamethylcyclopentadienyl)(tetramethyldiphosphan- $P^2$ -sulfid- $P^1$ )rhodium(I) (**19**): Eine Lösung von 150 mg **13** (0.39 mmol) in 5 ml Benzol wird mit 18 mg  $S_8$  (0.55 mmol) versetzt und 1 h bei 60 °C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 20 ml Ether extrahiert und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 5 ml eingengt und auf  $-78^\circ C$  gekühlt. Man erhält rotbraune Kristalle, die noch zweimal aus Ether umkristallisiert werden. Ausb.

49 mg (30%). Schmp. 124 °C (Zers.). – MS:  $m/e = 392$  (34%,  $M^+ - C_2H_4$ ), 331 [100;  $C_5Me_5RhP(S)Me_2^+$ ], 301 (6;  $C_5Me_5RhPS^+$ ), 237 (13;  $C_5Me_4CH_2Rh^+$ ).

$C_{16}H_{31}P_2RhS$  (420.3) Ber. C 45.72 H 7.43 Gef. C 46.26 H 7.18

(Ethen)(pentamethylcyclopentadienyl)(tetramethyldiphosphan- $P^2$ -selenid- $P^1$ )rhodium(I) (20): Darstellung wie für 19 beschrieben, Reaktionszeit 15 h (bei 60 °C). Man erhält rotbraune Kristalle. Ausb. 91 mg (50%). Schmp. 130 °C (Zers.). – MS:  $m/e = 440$  (37%;  $M^+ - C_2H_4$ ), 379 [100;  $C_5Me_5RhP(S)Me_2^+$ ], 360 (60;  $C_5Me_5RhP_2Me_4^+$ ), 349 (6;  $C_5Me_5RhPSe^+$ ), 314 (15;  $C_5Me_5RhPMe_3^+$ ), 237 (33;  $C_5Me_4CH_2Rh^+$ ).

$C_{16}H_{31}P_2RhSe$  (467.2) Ber. C 41.14 H 6.69 Rh 22.02 Gef. C 41.46 H 6.94 Rh 21.40

Diido(pentamethylcyclopentadienyl)(tetramethyldiphosphan)rhodium(III) (21): Eine Lösung von 154 mg 13 (0.40 mmol) in 10 ml Ether wird unter Rühren mit einer Lösung von 107 mg  $I_2$  (0.42 mmol) in 20 ml Ether versetzt. Es fällt sofort ein rotbrauner Niederschlag aus, der mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Nach Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2$ /Pentan erhält man weinrote, luftstabile Kristalle. Ausb. 230 mg (94%). Schmp. 189 °C. – MS:  $m/e = 614$  (1%;  $M^+$ ), 492 (44;  $M^+ - P_2Me_4$ ), 487 (3;  $M^+ - I$ ), 427 [3;  $C_5Me_5Rh(PMe_2H)I^+$ ], 365 (100;  $C_5Me_5RhI^+$ ), 237 (68;  $C_5Me_4CH_2Rh^+$ ).

$C_{14}H_{27}I_2P_2Rh$  (614.0) Ber. C 27.39 H 4.43 Rh 16.76 Gef. C 27.25 H 4.71 Rh 16.67

- 
- 1) XLI. Mitteil.: H. Werner und W. Paul, J. Organomet. Chem. **236**, C 71 (1982)..
  - 2) H. Werner, Pure Appl. Chem. **54**, 177 (1982).
  - 3) H. Werner und W. Hofmann, Chem. Ber. **110**, 3481 (1977).
  - 4) H. Werner, R. Feser und W. Buchner, Chem. Ber. **112**, 834 (1979).
  - 5) H. Werner, B. Heiser, B. Klingert und R. Dölfel, J. Organomet. Chem. **240**, 179 (1982).
  - 6) P. M. Maitlis, Chem. Soc. Rev. **10**, 1 (1981).
  - 7) W. A. Herrmann, Adv. Organomet. Chem. **20**, 160 (1982).
  - 8) H. Werner und B. Klingert, J. Organomet. Chem. **218**, 395 (1981).
  - 9) <sup>9a</sup>) K. Moseley, J. W. Kang und P. M. Maitlis, J. Chem. Soc. A **1970**, 2875; – <sup>9b</sup>) J. W. Kang und P. M. Maitlis, J. Organomet. Chem. **26**, 393 (1971).
  - 10) R. Feser, Dissertation, Univ. Würzburg 1981; R. Feser und H. Werner, Publikation in Vorbereitung.
  - 11) <sup>11a</sup>) H. Werner und R. Feser, Angew. Chem. **91**, 171 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 157 (1979); – <sup>11b</sup>) H. Werner und R. Feser, J. Organomet. Chem. **232**, 351 (1982).
  - 12) H. Werner, R. Feser, W. Paul und L. Hofmann, J. Organomet. Chem. **219**, C 29 (1981).
  - 13) H. Werner, O. Kolb, R. Feser und U. Schubert, J. Organomet. Chem. **191**, 283 (1980).
  - 14) H. Werner und O. Kolb, Angew. Chem. **91**, 930 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 865 (1979).
  - 15) <sup>15a</sup>) P. Diversi, G. Ingrassio und A. Lucherini, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 52. – <sup>15b</sup>) P. Diversi, G. Ingrassio, A. Lucherini, P. Martinelli, M. Benetti und S. Pucci, J. Organomet. Chem. **165**, 253 (1979).
  - 16) J. T. Malito, R. Shakir und J. L. Atwood, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1980**, 1253.
  - 17) J. W. Kang, K. Moseley und P. M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5970 (1969).
  - 18) C. White, S. J. Thompson und P. M. Maitlis, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1654.
  - 19) R. Cramer, Inorg. Synth. **15**, 14 (1974).
  - 20) A. van der Ent und L. Onderdelinden, Inorg. Synth. **14**, 92 (1973).

[246/82]