

Basische Metalle, XLII¹⁾

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, XLII¹⁾

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

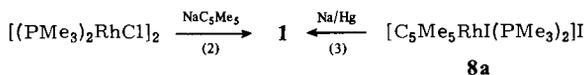
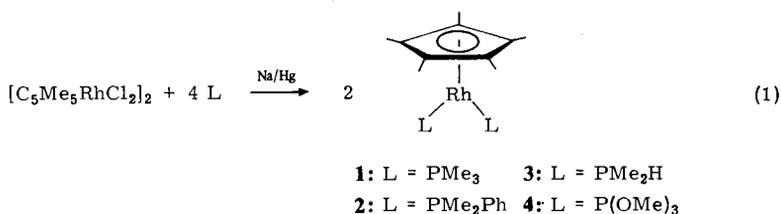
Metallatom und reagieren mit einer Vielzahl von elektrophilen Substraten unter Knüpfung einer neuen Metall-Element-Bindung²⁾. Die Reaktivität ist besonders ausgeprägt, wenn $L = L' = \text{PMe}_3$ ist, so daß in der Reihe der Cyclopentadienyl-Komplexe die Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ ³⁾ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$ ⁴⁾ 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 gefunden⁵⁾. 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 begünstigt⁵⁾.

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 $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$ ^{6,7)} 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 ausnimmt⁸⁾. 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.

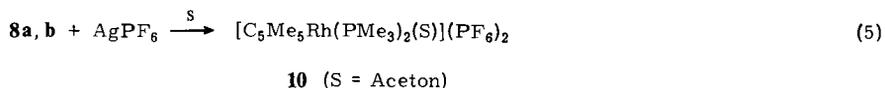
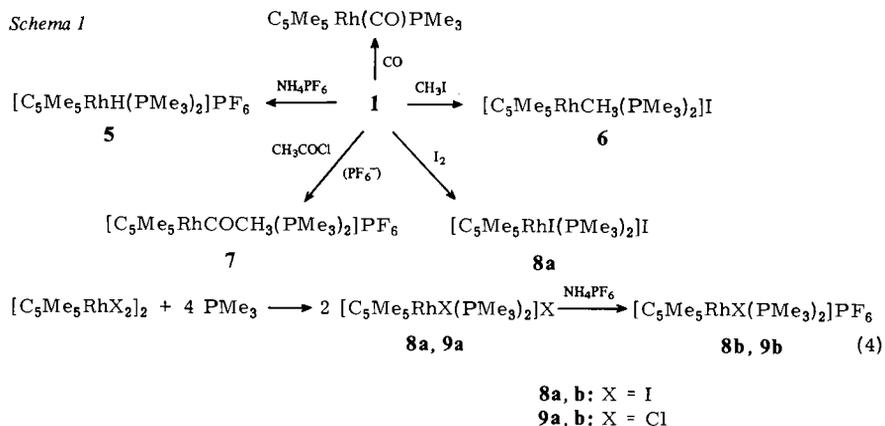
1. Neutrale und kationische Bis(phosphan)rhodium(I)- und -rhodium(III)-Komplexe

Die Reduktion von $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCl}_2]_2$ mit Zink in CO- bzw. mit Ethanol in C_2H_4 -Atmosphäre ergibt nach *Maitlis* et al.⁹⁾ 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 $[(\text{PMe}_3)_2\text{RhCl}]_2$ ¹⁰⁾ oder **8a** (s. u.) erhältlich.

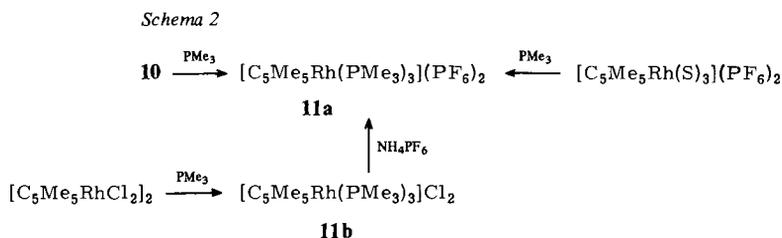


1 und **4** sind bei Raumtemperatur rote Feststoffe, **2** und **3** sind Öle, die sich alle in unpolaren organischen Lösungsmitteln gut lösen. Ihre Zusammensetzung ist durch Elementaranalysen und Massenspektren gesichert. (Für ¹H- und ³¹P-NMR-Daten siehe Tab. 1.)

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 uns⁸⁾ 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 $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2(S)](PF_6)_2$ ¹⁰⁾. 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.



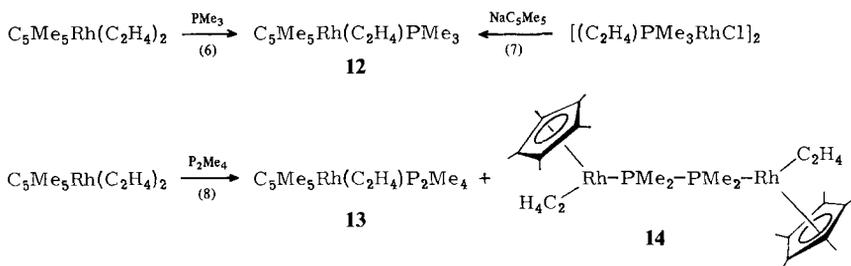
Tab. 1. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe 1–11 (^1H : δ in ppm, int. TMS; ^{31}P : δ in ppm, 85proz. Phosphorsäure ext.; J und N in Hz)

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

a) B = $[\text{D}_6]$ Nitromethan, N = $[\text{D}_2]$ Nitromethan, D = $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid. — b) J_{PH} = 8.4; J_{HH} = 5.7 Hz; Signal von PMe_2H nicht genau zu lokalisieren. — c) J_{HH} = 1.3 Hz. — d) Signal von $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ bei 1.74 ppm (s).

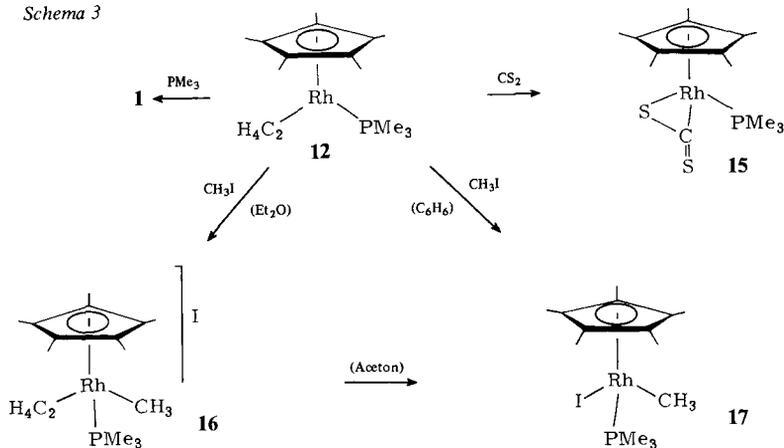
2. Synthese und Eigenschaften der Ethen-Komplexe $C_5Me_5Rh(C_2H_4)L$ ($L = PMe_3, P_2Me_4$)

Die Erfahrungen, die wir bezüglich der Reaktivität des Cyclopentadienylrhodium-Komplexes $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$ gewonnen hatten¹¹⁾ (der u. a. die Synthese von Rh-Carbenoid-¹²⁾, Rh-CS₂-¹³⁾, Rh-CSSe-¹⁴⁾ und Rh-CS-Verbindungen¹⁴⁾ 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 $C_5Me_5Rh(C_2H_4)_2$ ^{9a)}. 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 $[(C_2H_4)PMe_3RhCl]_2$ ¹¹⁾ 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^{15a)}, 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^{15b)}.



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

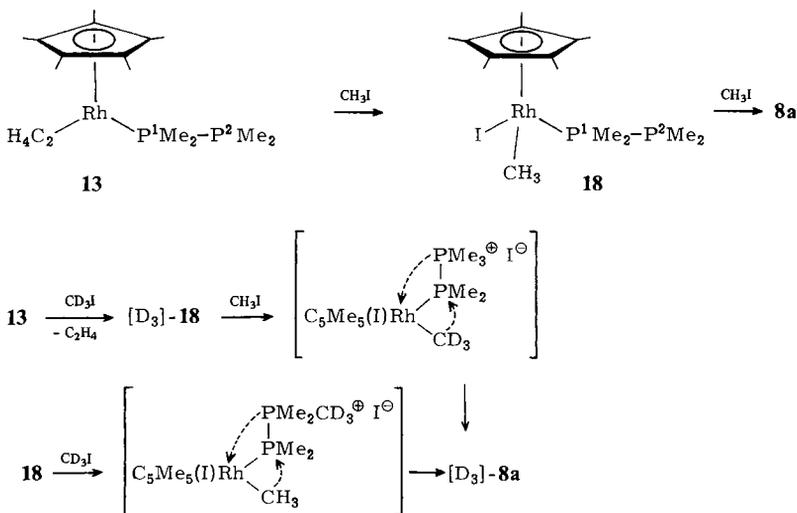


PMe_3 (**15**). Die *dihapto*-Koordination des Schwefelkohlenstoffs in **15**, analog wie in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CS}_2)\text{PMe}_3$ ¹³, steht aufgrund der spektroskopischen Daten außer Zweifel.

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 $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCOCH}_3(\text{P}_2\text{Me}_4)\text{I}$ reagiert⁸⁾, setzt sich **13** unter Abspaltung von C_2H_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 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 P^2 methyliert wird und danach unter Wanderung der P^2Me_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 CD_3I 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 ¹H-NMR-

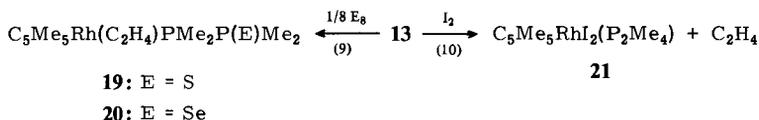
Tab. 2. ^1H -NMR-Daten der Komplexe **12** – **15**, **17** – **21**, in C_6H_6 (δ in ppm, int. TMS; J in Hz)

Komplex	C_5Me_5		$^1\text{PMe}_2$		$^2\text{PMe}_2$		C_2H_4 δ
	δ	$J_{\text{P}^1\text{H}}$	δ	$J_{\text{P}^1\text{H}}$	δ	$J_{\text{P}^1\text{H}}$	
12	2.00 (dd)	2.0	0.95 (dd)	8.2	1.0		1.77 (m) ^{a)}
13	2.05 (dd)	1.9	1.00 (ddd)	7.4	1.2	1.05 (dd)	1.70 (dd) ^{b)} 1.85 (dd) ^{c)}
14	1.93 ^{d)}		1.25 (m) ^{e)}			1.25 (m) ^{e)}	η
15	1.75 (dd)	2.4	1.03 (dd)	9.8	1.0		
17^{g)}	1.70 (dd)	2.8	1.32 (dd)	9.8	0.9		
18^{h)}	1.85 (dt)	2.6	1.35 (ddd) ⁱ⁾	8.8	4.2	0.90 (dd) ⁱ⁾	12.0
		0.4	1.60 (ddd) ⁱ⁾	9.2	5.0	1.10 (dd) ⁱ⁾	11.6
19	1.76 (ddd)	2.0 ^{j)}	1.23 (ddd)	11.6	6.6	1.53 (dd)	4.9
20	1.80 (ddd)	1.8 ^{j)}	1.20 (ddd)	11.6	6.0	1.75 (dd)	11.6
21	1.95 (d)	3.0	1.85 (ddd)	9.6	3.6	1.30 (dd)	4.6

a) Nach ^3P -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 ^3P -Entkopplung Dublett, $J_{\text{RhH}} = 1.0$ Hz. – f) Signal nicht genau lokalisierbar. – g) RhCH_3 ; $\delta = 1.0$ Hz. – h) 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 C_2H_4 -Protonen von den P_2Me_4 -Signalen verdeckt.

Spektrum mit Ausnahme des fehlenden Signals der RhCH₃-Protonen mit demjenigen von **18** übereinstimmt. Die Zusammensetzung von [D₃]-**18** wird darüber hinaus auch durch das Massenspektrum bestätigt. Sowohl bei der Umsetzung von [D₃]-**18** mit CH₃I als auch bei der Reaktion von **18** mit CD₃I erhält man [C₅Me₅RhI(PMe₃(PMe₂CD₃))I] ([D₃]-**8a**), jedoch kein deuteriumreicheres Produkt, was für eine *intramolekulare* Bildung der beiden Trimethylphosphanliganden in der Koordinationssphäre des gleichen Metallatoms spricht. Das Auftreten von *freiem* PMe₃ bzw. PMe₂CD₃ scheidet aus, da diese Moleküle mit CH₃I bzw. CD₃I 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 I₂ reagiert **13** unter Ethenabspaltung zu dem Diidorhodium(III)-Komplex **21**, der weinrote, luftstabile Kristalle bildet. Die ¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Verbindungen **12** – **15** und **17** – **21** sind in Tab. 2 und 3 angegeben.



Tab. 3. ³¹P-NMR-Daten der Komplexe **12** – **15**, **17** – **21**, in C₆D₆ (δ in ppm, 85proz. Phosphorsäure ext.; J in Hz)

Komplex	δ	P ¹		δ	P ²	
		J _{P¹Rh}	J _{P¹P²}		J _{P²Rh}	
12	-2.84 (d)	201.0				
13	-4.49 (dd)	199.5	241.2	-64.29 (dd)		4.5
14	19.87 ^{a)}		127.8			
15	-5.60 (d)	184.6				
17	4.02 (d)	156.3				
18	-10.09 (dd)	154.8	270.9	-62.80 (dd)		7.4
19	8.37 (dd)	206.9	132.5	35.95 (dd)		7.4
20	8.39 (dd)	198.0	151.8	18.28 (dd)		16.4
21	-15.91 (dd)	137.0	290.3	-58.13 (dd)		6.0

^{a)} Spektrum vom XAA'X'-Typ; ¹J_{PRh} = 198.2 Hz, ²J_{PRh} = 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 ³¹P-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 NaC₅Me₅¹⁶⁾, [C₅Me₅RhX₂]₂ (X = Cl, I)¹⁷⁾, [C₅Me₅Rh(S)₃]-

(PF₆)₂ (S = Aceton)¹⁸), C₅Me₅Rh(C₂H₄)₂^{9a}), [(C₂H₄)₂RhCl₂]₂¹⁹) und [(C₈H₁₄)₂RhCl₂]₂²⁰) 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 Λ 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 μ l PMe₃ (4.5 mmol) und danach 618 mg [C₅Me₅RhCl₂]₂ (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 [(C₈H₁₄)₂RhCl₂]₂ (0.5 mmol) in 10 ml THF wird mit 203 μ l PMe₃ (2.0 mmol) 30 min bei Raumtemp. gerührt, danach mit 5 ml einer 0.3 molaren Lösung von NaC₅Me₅ 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 [C₅Me₅RhI(PMe₃)₂]₂ (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⁺), 314 (100; M⁺ – PMe₃), 238 (16; C₅Me₅Rh⁺).

C₁₆H₃₃P₂Rh (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)

C₂₆H₃₇P₂Rh (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)

C₁₄H₂₉P₂Rh (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⁺), 456 (14; M⁺ – C₂H₆), 362 [100; M⁺ – P(OMe)₃], 238 (29; C₅Me₅Rh⁺).

C₁₆H₃₃O₆P₂Rh (486.3) Ber. C 39.52 H 6.84 Rh 21.16 Gef. C 39.41 H 6.60 Rh 21.17

Reaktion von C₅Me₅Rh(PMe₃)₂ (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 ¹H-NMR-Spektrum stimmt mit dem einer Probe von C₅Me₅Rh(CO)-PMe₃⁸) 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 NH₄PF₆ (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%). – Λ = 85 cm² Ω^{-1} mol⁻¹.

C₁₆H₃₄F₆P₃Rh (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 CH₃I (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.). – $\Lambda = 78 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

C₁₇H₃₆IP₂Rh (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 CH₃COCl (0.46 mmol) versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und getrocknet. Nach Umfällen mit NH₄PF₆ in Methanol und Umkristallisation aus Nitromethan/Ether erhält man hellgelbe Kristalle. Ausb. 167 mg (63%). – IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1633 \text{ cm}^{-1}$. – $\Lambda = 90 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

C₁₈H₃₆F₆OP₃Rh (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 [C₅Me₅RhI₂]₂ (0.1 mmol) in 10 ml Aceton wird mit 41 µl PMe₃ (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 CH₃I (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.). – $\Lambda = 69 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

C₁₆H₃₃I₂P₂Rh (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 NH₄PF₆ in wenig Methanol. Die ausfallenden Kristalle werden mit Methanol, Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 70%. – $\Lambda = 72 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

C₁₆H₃₃F₆IP₃Rh (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 [C₅Me₅RhCl₂]₂ (0.7 mmol) in 10 ml Aceton wird mit 284 µl PMe₃ (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.).

C₁₆H₃₃Cl₂P₂Rh (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%. – $\Lambda = 72 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

C₁₆H₃₃ClF₆P₃Rh (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 AgPF₆ (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 AgPF_6 (0.85 mmol) versetzt und der rasch ausfallende Niederschlag (AgCl) nach 10 min filtriert. Das Filtrat wird mit 121 μl 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 AgPF_6 (0.12 mmol) versetzt und der rasch ausfallende Niederschlag (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 μl 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 ^1H -NMR-Spektrum (in CD_3NO_2) stimmt überein mit demjenigen von **11a** (siehe Tab. 1). Ausb. 758 mg (97%). Umfällen mit NH_4PF_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 μl PMe_3 (2.25 mmol) versetzt und 24 h bei 120°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°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 μl PMe_3 (4.1 mmol) versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Danach werden 15 ml einer 0.3 molaren Lösung von NaC_5Me_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 Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Die Aufarbeitung des Eluats erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausb. 479 mg (35%). Schmp. 58°C . – MS: $m/e = 342$ (19%; 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 μ -(*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) P_2Me_4 5 d bei 120°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°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 Al_2O_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 μ 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) ^{9a}) K. Moseley, J. W. Kang und P. M. Maitlis, J. Chem. Soc. A **1970**, 2875; – ^{9b}) 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) ^{11a}) H. Werner und R. Feser, Angew. Chem. **91**, 171 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 157 (1979); – ^{11b}) 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) ^{15a}) P. Diversi, G. Ingrosso und A. Lucherini, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 52. – ^{15b}) P. Diversi, G. Ingrosso, 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]