

Chem. Ber. 118, 4531–4542 (1985)

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

## Ringverbrückte Rhodium-Zweikernkomplexe mit (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- und (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>-Dianionen als Brückenliganden. Kristall- und Molekülstruktur von [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(μ-CO)

Helmut Werner\*, Hans Jürgen Scholz und Ralf Zolk

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

Eingegangen am 28. Januar 1985

Li<sub>2</sub>[(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>] (**2**) reagiert mit [L<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub> (**3–5**) zu den ringverbrückten Zweikernkomplexen [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>][RhL<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [L<sub>2</sub> = (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**6**), (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)PMe<sub>3</sub> (**7**), (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**8**)]. Durch Umsetzung von [(CO)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub> (**10**) und **2** entsteht die zweifach verbrückte Verbindung [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(μ-CO) (**12**), deren Kristall- und Molekülstruktur bestimmt wird. Die Protonierung und Methylierung der Komplexe **7**, **8** und [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>][Rh(CO)PMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**9**) führt zu den Dihydrido- bzw. Dimethyldirhodium-Dikationen {[[(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>][RhE(L)PMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> (E = H, CH<sub>3</sub>), die als PF<sub>6</sub>-Salze **13–18** isoliert werden. Aus **9** und Methyljodid ist die Diacetyldirhodium-Verbindung **19** erhältlich. Eine elektrophile Addition an nur einem Metallzentrum läßt sich in keinem Fall durchführen. Die Darstellung der Zweikernkomplexe **20** und **22–24** mit (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub><sup>2-</sup> als Brückenliganden wird ebenfalls beschrieben.

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

## Ring-connected Dinuclear Rhodium Complexes with (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- and (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>-Dianions as Bridging Ligand. The Crystal and Molecular Structure of [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(μ-CO)

Li<sub>2</sub>[(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>] (**2**) reacts with [L<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub> (**3–5**) to give the ring-connected dinuclear complexes [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>][RhL<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (L<sub>2</sub> = (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**6**), (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)PMe<sub>3</sub> (**7**), (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**8**)). The reaction of [(CO)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub> (**10**) with **2** produces the doubly bridged compound [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(μ-CO) (**12**), the crystal and molecular structure of which has been determined. The protonation and methylation of the complexes **7**, **8**, and [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>][Rh(CO)PMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**9**) lead to the dihydrido- and dimethyldirhodium dications {[[(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>][RhE(L)PMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> (E = H, CH<sub>3</sub>) which are isolated as the PF<sub>6</sub> salts (**13–18**). The diacetyldirhodium compound **19** is formed from **9** and methyl iodide. It has not been possible in any of these reactions to accomplish a single electrophilic addition to only one metal atom. The preparation of the dinuclear complexes **20** and **22–24** containing the (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub><sup>2-</sup> dianion as bridging ligand is also described.

Einkernige Halbsandwich-Komplexe des Typs C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>ML<sub>2</sub> und C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>MLL' (R = H, CH<sub>3</sub>; M = Co, Rh, Ir; L = PR<sub>3</sub>, P(OR)<sub>3</sub>; L' = PR<sub>3</sub>, P(OR)<sub>3</sub>, CNR, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> etc.) sind Metall-Basen und reagieren mit zahlreichen Elektrophilen unter Bildung einer

neuen Metall-Element-Bindung<sup>2,3</sup>). Der Metall-basische Charakter bleibt auch bewahrt, wenn zwei  $C_5R_5M$ -Einheiten durch zwei Dimethylphosphido-Brücken und eine Metall-Metall-Bindung verknüpft sind. Die kürzlich von uns synthetisierten Zweikernverbindungen  $[C_5H_5Co(\mu-PMe_2)]_2$  und  $[C_5Me_5Rh(\mu-PMe_2)]_2$  gehen demzufolge z. B. mit Brönsted-Säuren<sup>4,5</sup> und  $SO_2$ <sup>6</sup>) und  $SO_2$ <sup>6</sup>) Reaktionen ein, die zu Produkten mit einer  $M(\mu-H)M$ - bzw.  $M(\mu-SO_2)M$ -Gruppierung führen. Bei diesen Umsetzungen wirkt das Elektronenpaar der Metall-Metall-Bindung als Donorzentrum, so daß das addierte Elektrophil in verbrückender Position zwischen den beiden Metallatomen fixiert ist.

Komplementär zu diesen Arbeiten beschäftigte uns die Frage, wie sich symmetrisch gebaute Zweikernkomplexe mit zwei nucleophilen Zentren ohne Metall-Metall-Bindung gegenüber Elektrophilen verhalten. Würde das eine Metall die Veränderung am zweiten bemerken oder würde durch die fehlende Wechselwirkung eine Kooperativität ausscheiden?

Zur Beantwortung dieser Frage haben wir ringverbrückte Zweikernkomplexe des Rhodiums mit  $(C_5H_4)_2CH_2$ - und  $(C_5H_4)_2SiMe_2$ -Brückenliganden synthetisiert und berichten nachfolgend über die ersten Ergebnisse dieser Untersuchungen<sup>7</sup>.

### Darstellung und Eigenschaften der $[(C_5H_4)_2CH_2]Rh_2$ -Zweikernkomplexe

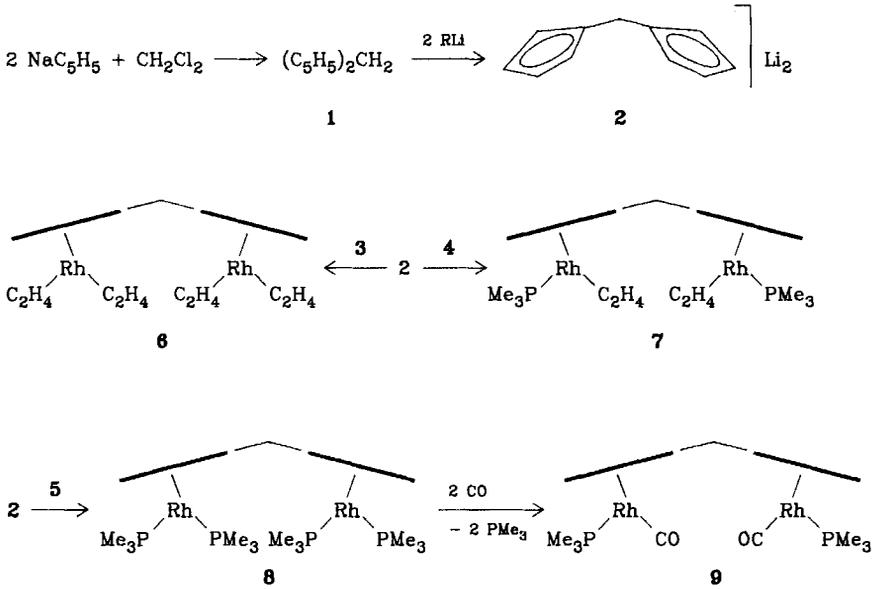
Nach einer von Neuenschwander<sup>8</sup>) entwickelten und von Katz<sup>9</sup>) verbesserten Methode läßt sich Bis(cyclopentadienyl)methan (**1**) durch Reaktion von  $C_5H_5Na$  mit  $CH_2Cl_2$  herstellen. Die Umsetzung von **1** mit  $nBuLi$  führt zu dem Dilithiumsalz  $[(C_5H_4)_2CH_2]Li_2$  (**2**), das bereits von Katz<sup>9</sup>) und Mueller-Westerhoff<sup>10</sup>) zur Darstellung von Metallocenophanen eingesetzt wurde.

**2** reagiert auch mit den chloroverbrückten Rhodiumverbindungen  $[L_2RhCl]_2$  (**3–5**) zu den Zweikernkomplexen **6–8** (siehe Schema 1). Die gemischte Carboonyl(trimethylphosphan)-Verbindung **9** ist durch Ligandenaustausch aus **8** und CO erhältlich.

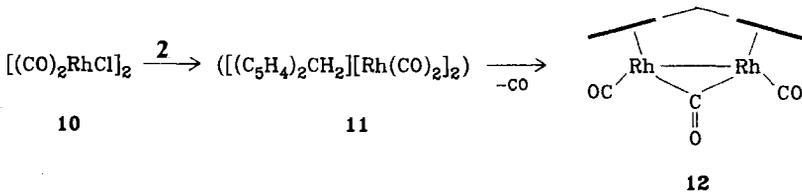
Die Verbindungen **6–9** sind kristalline Feststoffe, die sich bezüglich Luftempfindlichkeit und Löslichkeit von den entsprechenden einkernigen Komplexen  $(C_5H_4R)RhL_2$  und  $(C_5H_4R)RhLL'$  praktisch nicht unterscheiden. Ihre Zusammensetzung ist durch Elementaranalysen und Massenspektren gesichert. Von den <sup>1</sup>H-NMR-Daten, die in Tab. 1 zusammengefaßt sind, ist erwähnenswert, daß für die  $CH_2$ -Protonen des verbrückenden  $(C_5H_4)_2CH_2$ -Liganden entweder ein Singulett (**6**), ein triplettähnliches Signal (**7**) oder ein Multiplett (**8, 9**) beobachtet wird. In ähnlicher Weise ergeben auch die Ringprotonen unterschiedliche Aufspaltungsmuster. Im Fall von **6** und **9** wird aufgrund des Spektrenvergleiches mit  $(C_5H_4R)RhL_2$ <sup>11</sup>) und  $Fe(C_5H_4R)_2$ <sup>12</sup>) von den zwei Signalen für die  $C_5H_4$ -Gruppen dasjenige bei höherem Feld den Protonen  $H^3$ ,  $H^4$ ,  $H^{3'}$  und  $H^{4'}$  zugeordnet. Die stark verbreiterten Multipletts für die  $C_2H_4$ -Protonen in den Spektren von **6** und **7** deuten – wie auch bei anderen Ethylenrhodium-Komplexen<sup>13</sup>) – auf eine rasche Rotation des Olefins um die  $Rh-C_2H_4$ -Bindungsachse hin.

Die Reaktion von  $[(CO)_2RhCl]_2$  (**10**) mit **2** führt zu dem ringverbrückten Tricarbonyldirrhodium-Komplex **12**, wobei als Zwischenstufe vermutlich die zu **6–8**

Schema 1. — = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; **3** = [(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub>; **4** = [PMe<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)RhCl]<sub>2</sub>; **5** = [(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub>



analoge Verbindung [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>][Rh(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**11**) gebildet wird. Ein ähnliches Verhalten wie **11** zeigt das einkernige Dicarbyl(cyclopentadienyl)rhodium, das sowohl thermisch<sup>14,15</sup> als auch photochemisch<sup>16,17</sup> in die Zweikernverbindung [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)Rh)<sub>2</sub>(μ-CO)] umgewandelt wird.

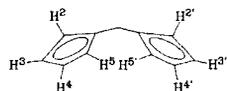


Das IR-Spektrum von **12** zeigt in Übereinstimmung mit der Molekülstruktur (s. u.) sowohl Banden für endständige als auch verbrückende CO-Gruppen. Im Gegensatz zu [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)Rh)<sub>2</sub>(μ-CO)] (ν(CO) = 1961, 1812 cm<sup>-1</sup>)<sup>14</sup> findet man für **12** (ν(CO) = 2020, 2000, 1960 und 1800 cm<sup>-1</sup>) allerdings 3 Valenzschwingungen endständiger CO-Liganden, was auf die Veränderung der Symmetrie (in [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)Rh)<sub>2</sub>(μ-CO)] liegen die Cyclopentadienyllinge in *trans*-Anordnung vor) zurückzuführen ist. Im IR-Spektrum der Verbindung [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>, die wie **12** das Strukturelement (CO)<sub>2</sub>M<sub>2</sub>(μ-CO) (mit einer zusätzlichen CO-Brücke) besitzt<sup>18</sup>, werden 2 Banden für endständige CO-Gruppen bei 1990 und 1950 cm<sup>-1</sup> (in CHCl<sub>3</sub>) beobachtet<sup>19</sup>. Die Aufspaltung der Valenzschwingung bei 2020/2000 cm<sup>-1</sup> im Fall von **12** ist wahrscheinlich nicht durch Kristalleffekte bedingt, da die Spektren in KBr und THF übereinstimmen.

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten bei  $25^\circ\text{C}$  der Komplexe **6–9**, **11**, **13**, **15–19** (**6–9**, **11** und **19** in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; **13**, **15–18** in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ;  $\delta$  in ppm, int. TMS;  $J$  und  $N$  in Hz)<sup>a)</sup>

Komplex	$\text{C}_5\text{H}_4$ $\delta$	$-\text{CH}_2-$ $\delta$	$\text{PMe}_3$ $\delta$	$J_{\text{RhH}}$	$J_{\text{PH}/N}$	$\text{RhE}^{b)}$ $\delta$	$J_{\text{RhH}}$	$J_{\text{PH}}$
<b>6</b> <sup>c)</sup>	4.84 („t“) <sup>d)</sup> 5.04 („t“)	2.83 (s)						
<b>7</b> <sup>d)</sup>	5.28 (m, br)	3.27 („t“)	0.90 (dd)	1.0	9.0			
<b>8</b>	5.35 (m, br)	3.90 (m, br)	1.30 (dvt)	1.1	8.4			
<b>9</b>	5.10 (m) <sup>f)</sup> 5.50 (m)	3.70 (m)	1.20 (dd)	1.2	9.6			
<b>11</b>	5.58 (m, br) <sup>f)</sup> 5.85 („t“)	3.73 (br)						
<b>13</b>	5.40 (m, br)	3.58 (m, br)	1.80 (dvt)	1.0	11.0	-12.67 (dt)	20	30
<b>15</b>	5.40 (m, br) <sup>f)</sup> 5.85 (m, br)	3.93 (m, br)	1.73 (dd)	1.0	11.2	-10.23 (dd)	20	28
<b>16</b>	5.26 („t“) <sup>d)</sup> 5.53 („t“)	3.10 (m, br)	1.70 (dvt)	0.9	11.0	0.65 (dt)	2.2	5.8
<b>17</b> <sup>e)</sup>	5.56 („t“) <sup>d)</sup> 5.77 („t“)	3.50 (m, br)	1.73 (dd)	0.9	11.5	1.07 (dd)	2.8	6.1
<b>18</b>	5.95 (m, br)	3.53 (m, br)	1.85 (dd)	1.1	12.2	1.06 (dd)	2.2	5.0
<b>19</b>	4.79 (m, br) <sup>f)</sup> 5.37 (m, br)	4.09 (m, br)	1.47 (dd)	0.9	11.3	3.15 (s)		

a) Verwendete Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, „t“ = triplettähnliches Signal, vt = virtuelles Triplett, m = Multiplett, br = breit. — <sup>b)</sup> E = H (**13**, **15**),  $\text{CH}_3$  (**16–18**),  $\text{COCH}_3$  (**19**). — <sup>c)</sup>  $\delta(\text{C}_2\text{H}_4) = 1.37$  und  $2.80$  (m, br). — <sup>d)</sup>  $\delta(\text{C}_2\text{H}_4) = 1.70$  und  $2.60$  (m, br). — <sup>e)</sup>  $\delta(\text{C}_2\text{H}_4) = 3.50$  (m, br). — <sup>f)</sup> Zuordnung siehe Text und nebenstehende Struktur.



## Kristall- und Molekülstruktur von **12**

Zur Absicherung des Strukturvorschlags für **12** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. In Abb. 1 ist das Molekülmodell, in Tab. 3 sind die wichtigsten Abstände und Winkel angegeben. **12** besitzt eine kristallographische Spiegelebene, die durch die Atome O1, C1, C3 und die an C3 gebundenen Wasserstoffatome geht. Der Metall-Metall-Abstand ist mit  $265.0(1)$  pm etwas kürzer als in anderen, vergleichbaren Komplexen mit einer Rh–Rh-Einfachbindung. Als Beispiele seien genannt:  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{Rh}]_2(\mu\text{-CO})$ , Rh–Rh =  $268.1(2)$  pm<sup>16)</sup>;  $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})\text{Rh}]_2(\mu\text{-CO})$ , Rh–Rh =  $274.3(1)$  pm<sup>20)</sup>;  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{Rh}]_2(\mu\text{-CH}_2)$ , Rh–Rh =  $266.5(1)$  pm<sup>15)</sup> und  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{Rh}]_2(\mu\text{-CH}_2)$ , Rh–Rh =  $267.2(1)$  pm<sup>20)</sup>. Während in diesen Verbindungen die  $\text{C}_5\text{R}_5$ -Ringe und damit auch die endständigen CO-Gruppen *trans*-ständig sind, wird in **12** durch den ringverbrückten Chelatliganden eine *cis*-Anordnung erzwungen.

Die Abstände Rh–C1 und Rh–C2 entsprechen mit  $201.0(5)$  und  $184.4(5)$  pm ungefähr den Werten, die in  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{Rh}]_2(\mu\text{-CO})$  gefunden wurden ( $186.7$  bzw.  $200.4$  pm<sup>16)</sup>). Sie sind jedoch etwas größer als in  $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})\text{Rh}]_2(\mu\text{-CO})$  ( $183.6$  bzw.  $196.8$  pm<sup>20)</sup>), was wahrscheinlich eine Folge des besseren Donorvermögens der permethylierten Fünfringliganden und der dadurch verstärkten M–CO-

Rückbindung ist. In Übereinstimmung damit resultieren in **12** kürzere C—O-Abstände (115.1(6) bzw. 117.2(8) pm) als in  $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})\text{Rh}]_2(\mu\text{-CO})$  (116.2 bzw. 121.1 pm<sup>20</sup>).

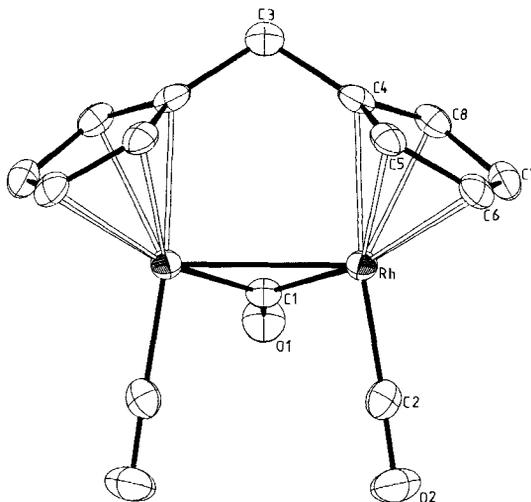


Abb. 1. Molekülstruktur von **12**

Der Bindungsabstand C3—C4 ist mit 150.8(6) pm gegenüber einer normalen C—C-Einfachbindung deutlich verkürzt, während der Winkel C4—C3—C4\* mit 112.3(4)° um ca. 3° größer als der Idealwert für sp<sup>3</sup>-hybridisierte C-Atome ist. Die Rh—C(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)-Abstände liegen zwischen 224.4(4) und 230.4(4) pm. Dieser Unterschied wird vermutlich nicht nur durch den *trans*-Einfluß der CO-Liganden, sondern auch durch induktive und sterische Effekte der CH<sub>2</sub>-Brücke bedingt. Als Konsequenz davon nehmen die Abstände C4—C5, C4—C8 (Mittel: 143.9 pm) über C6—C7 (143.5(6) pm) nach C5—C6, C7—C8 (Mittel: 140.6 pm) ab.

Tab. 2. Atomparameter. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert:

$$T = \exp[-1/4 (h^2a^{*2}B_{11} + k^2b^{*2}B_{22} + l^2c^{*2}B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]; B_{ij} \text{ in } 10^4 \text{ pm}^2$$

Atom	x/a	y/b	z/c	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
Rh	0.19376(5)	0.15507(2)	0.07319(2)	1.57(1)	1.48(1)	1.29(1)	0.03(1)	0.05(1)	0.02(1)
O(1)	-0.0292(8)	0.2500	-0.0829(3)	3.0(2)	2.8(2)	1.8(2)	0.0	-0.6(2)	0.0
O(2)	0.5304(6)	0.1212(3)	-0.0675(2)	2.8(2)	3.9(2)	2.6(2)	0.8(1)	1.0(1)	0.1(1)
C(1)	0.0629(10)	0.2500	-0.0135(4)	1.5(3)	2.0(3)	1.9(3)	0.0	0.4(2)	0.0
C(2)	0.4077(8)	0.1334(3)	-0.0126(3)	2.0(2)	1.9(2)	2.0(2)	0.4(2)	-0.4(2)	0.1(2)
C(3)	-0.1508(10)	0.2500	0.2203(5)	1.9(3)	2.3(3)	2.1(3)	0.0	0.3(2)	0.0
C(4)	-0.0204(7)	0.1603(3)	0.1940(3)	1.9(2)	2.1(2)	1.6(2)	-0.3(2)	0.5(2)	0.5(2)
C(5)	0.1842(9)	0.1297(3)	0.2266(3)	2.3(2)	2.0(2)	1.1(2)	-0.3(2)	0.1(2)	0.3(1)
C(6)	0.2358(7)	0.0435(3)	0.1828(3)	2.1(2)	1.9(2)	1.6(2)	0.0(2)	0.0(2)	0.7(2)
C(7)	0.0555(7)	0.0161(3)	0.1259(3)	2.6(2)	1.6(2)	1.8(2)	-0.4(2)	-0.1(2)	0.2(2)
C(8)	-0.1093(7)	0.0963(3)	0.1358(3)	2.1(2)	2.1(2)	1.5(2)	-0.3(2)	0.1(2)	0.5(2)

Die Cyclopentadienylringe sind in erster Näherung planar. Das Kohlenstoffatom C3 befindet sich 4.7(6) pm unterhalb der Ringebenen, die einen Winkel von  $120.5^\circ$  einschließen. Die  $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)$ -Gruppierung ist nicht symmetrisch, sondern stark verdreht über der Rh—Rh-Bindungsachse angeordnet, so daß die Abstände von C5 und C8 sowie von C6 und C7 zu der durch O1, C1 und C3 gehenden Ebene nicht identisch sind (Tab. 3).

Tab. 3. Interatomare Abstände (pm) und Winkel ( $^\circ$ ) in **12** (M repräsentiert den Schwerpunkt des Cyclopentadienylrings; mit „\*“ sind Atome der benachbarten asymmetrischen Einheit (x, 0.5 - y, z) gekennzeichnet)

Rh-Rh*	265.0(1)	C1-O1	117.2(8)	Rh-C1-Rh*	82.5(2)	C4-C3-C4*	112.3(4)
Rh-C1	201.0(5)	C2-O2	115.1(6)	Rh-C1-O1	138.7(4)	C4-C5-C6	107.3(4)
Rh-C2	184.4(5)	C3-C4	150.8(6)	Rh-C2-O2	178.4(4)	C5-C6-C7	109.3(4)
Rh-C4	224.4(4)	C4-C5	140.4(6)	C1-Rh-Rh*	48.8(2)	C6-C7-C8	107.3(4)
Rh-C5	230.4(4)	C5-C6	140.4(6)	C1-Rh-C2	86.9(2)	C7-C8-C4	108.7(4)
Rh-C6	226.5(4)	C6-C7	143.5(6)	C2-Rh-Rh*	99.4(1)	C8-C4-C5	107.2(4)
Rh-C7	225.3(4)	C7-C8	140.8(6)	M-Rh-Rh*	119.6	C3-C4-C5	126.8(4)
Rh-C8	227.5(4)	C8-C4	143.3(6)	M-Rh-C1	131.4	C3-C4-C8	125.8(4)
Rh-M	191.8			M-Rh-C2	137.2		

Interplanarwinkel		
M-Rh-Rh*	: Rh-C1-O1-Rh*	122.1
M-Rh-Rh*	: Rh-C2-O2-Rh*	162.2
M-Rh-Rh*	: C4-C3-C4*	34.9
Rh-C1-O1-Rh*	: Rh-C2-O2-Rh*	75.6
C4 bis C8	: C4* bis C8*	120.5

Abstände von C1 - C8 sowie O1 und O2 zur Ebene durch M-Rh-Rh*-M*			
C1	129.7	C4	37.5
O1	226.8	C7	38.6
C3	85.6	C8	120.8
		C5	-99.5
		C6	-97.4

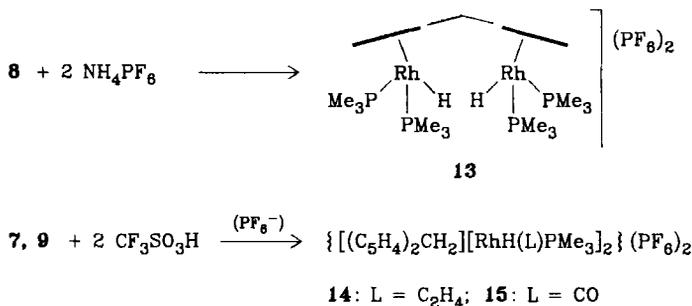
Abstände von C4 - C8 zur Ebene durch O1, C1 und C3			
C4	175.2(5)	C5	167.9(4)
C6	288.2(5)	C7	326.4(4)
C8	228.5(5)		

## Oxidative Additionsreaktionen der Komplexe 7–9

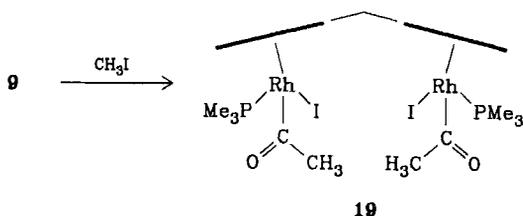
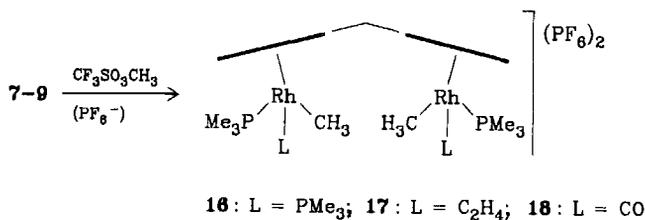
Die Reaktivität der ringverbrückten Verbindungen 7–9 gegenüber Elektrophilen ist erwartungsgemäß sehr stark von der Art der Zweielektronen-Donor-Liganden abhängig. Der Komplex **8**, der zwei sehr elektronenreiche Zentralatome besitzt, reagiert bereits mit der schwachen Säure  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  unter Bildung von  $\{[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2]\}_2(\text{PF}_6)_2$  (**13**). Auch bei Verwendung äquimolarer Mengen **8** und  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  wird nur (mit einer maximalen Ausbeute von 50%) das  $\text{PF}_6$ -Salz des Dihydridodirhodium-Dikations gebildet. Die NMR-spektroskopische Kontrolle des Reaktionsverlaufs zeigt, daß neben **8** und **13** kein monoprotoniertes Teilchen nachweisbar ist. Dies läßt darauf schließen, daß die elektrophile Addition an *einem* Zentrum (und die damit einhergehende Oxidation von  $\text{Rh}^{\text{I}}$  zu  $\text{Rh}^{\text{III}}$ ) die Nucleophilie des *zweiten* nicht mindert, d. h. die sonst bemerkbare Hemmung des Angriffs eines Protons auf ein bereits protoniertes Komplexkation nicht eintritt.

Die Ethylen(phosphan)- und Carbonyl(phosphan)-Verbindungen **7** und **9** lassen sich nicht mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , sondern nur mit den stärkeren Säuren  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  oder

$\text{HBF}_4$  protonieren. Sie entsprechen somit in ihrem Verhalten den einkernigen Komplexen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{PMe}_3$ , die ebenfalls mit  $\text{HBF}_4$ , nicht jedoch mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , zu den Kationen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3]^+$  und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{CO})\text{PMe}_3]^+$  reagieren<sup>21,22</sup>. Der Strukturvorschlag für **14** gründet sich allein auf die Elementaranalyse, da das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ) eine eindeutige Interpretation nicht zuläßt. Vermutlich liegt in Lösung ein Gleichgewicht zwischen der  $\text{RhH}(\text{C}_2\text{H}_4)$ - und der  $\text{RhC}_2\text{H}_5$ -Form vor, wobei letztere noch ein Solvensmolekül enthalten könnte. Im Fall der einkernigen Verbindungen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PR}_3]^+$  ( $\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}$ ) ist ein solches Gleichgewicht nachgewiesen<sup>21</sup>.



Die Methylierung von **7**, **8** und **9** mit Methyltriflat in einem Benzol/Ether-Gemisch bereitet keine Probleme. Die isolierten  $\text{PF}_6$ -Salze der Dimethyldirhodium-Dikationen (**16**–**18**) sind im Gegensatz zu den Salzen der Dihydridodirhodium-Komplexe **13**–**15** luftstabil und zeigen ausnahmslos gut interpretierbare  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Bei der Umsetzung von **9** mit Methyljodid in Benzol/Aceton entsteht die Diacetyl-Verbindung **19**, wahrscheinlich über die Primärstufe  $\{[(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{CH}_2][\text{RhCH}_3(\text{CO})\text{PMe}_3]_2\}_2$  als Intermediat. Der entsprechende einker-





Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Herrn Prof. Dr. U. Schubert und Herrn Prof. Dr. U. T. Mueller-Westerhoff sind wir für wertvolle Hinweise, Frau U. Neumann und Fräulein R. Schedl für Elementaranalysen, Frau Dr. G. Lange für Massenspektren und Herrn cand. chem. W. Kohlmann für geschickte experimentelle Mitarbeit sehr zu Dank verbunden. Ganz besonders sei auch den Firmen *BASF Aktiengesellschaft* und *DEGUSSA* gedankt, die die Arbeiten durch wertvolle Chemikalienspenden nachhaltig unterstützten.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff oder Argon und in N<sub>2</sub>-gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen **1**, **2**<sup>8,9)</sup>, **20**<sup>24)</sup> sowie der Rhodiumkomplexe **3**<sup>25)</sup>, **4**<sup>21)</sup>, **5**<sup>11b)</sup> und **10**<sup>25)</sup> folgte Literaturangaben. — IR: Perkin Elmer 397. — NMR: Varian EM 360. — MS: Varian MAT CH 7.

[*Bis(cyclopentadienyl)methan*]tetrakis(ethylen)dirhodium (**6**): Eine Suspension von 95 mg (0.65 mmol) **2** in 3 ml THF wird mit einer Lösung von 232 mg (0.60 mmol) **3** in 15 ml THF versetzt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der dunkle Rückstand in 5 ml Benzol gelöst und die Lösung über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, neutral, Akt.-Stufe V) filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne gebracht und der verbleibende Feststoff aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Man erhält gelbbraune, luftempfindliche Kristalle, Ausb. 167 mg (60%). — MS: *m/z* (*I*<sub>r</sub>) = 460 (1%, M<sup>+</sup>), 432 (4; M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 404 (21, M<sup>+</sup> - 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 376 (26; M<sup>+</sup> - 3 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 374 (100; C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>Rh<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sup>+</sup>), 348 (27; M<sup>+</sup> - 4 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 346 (24; C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>Rh $\frac{1}{2}$ ), 218 (19; C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>Rh<sup>+</sup>), 168 (15; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh<sup>+</sup>).

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>Rh<sub>2</sub> (460.2) Ber. C 49.59 H 5.69 Rh 44.72 Gef. C 49.99 H 5.81 Rh 44.56

[*Bis(cyclopentadienyl)methan*]bis(ethylen)bis(trimethylphosphan)dirhodium (**7**): Ausgehend von 130 mg (0.80 mmol) **2** und 373 mg (0.77 mmol) **4**, analog wie für **6** beschrieben. Gelbbraune, luftempfindliche Kristalle, Ausb. 322 mg (75%). — MS: *m/z* (*I*<sub>r</sub>) = 556 (1%, M<sup>+</sup>), 528 (8; M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 500 (34; M<sup>+</sup> - 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 452 (50; M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - PMe<sub>3</sub>), 424 (26; M<sup>+</sup> - 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - PMe<sub>3</sub>), 408 (100; C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>Rh<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>H)<sup>+</sup>), 168 (32; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh<sup>+</sup>).

C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>P<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub> (556.3) Ber. C 45.34 H 6.52 Rh 36.99 Gef. C 45.57 H 6.79 Rh 36.90

[*Bis(cyclopentadienyl)methan*]tetrakis(trimethylphosphan)dirhodium (**8**): Eine Lösung von 1.103 g (1.90 mmol) **5** in 30 ml THF wird mit 325 mg (2.08 mmol) **2** versetzt. Es tritt sehr rasch Farbumschlag nach Dunkelrot ein. Nach kurzem Rühren wird das Solvens i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Benzol/Hexan (1:3) extrahiert und der Extrakt filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der verbleibende Feststoff aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Man erhält violette, sehr luftempfindliche Kristalle, Ausb. 496 mg (40%). — MS: *m/z* (*I*<sub>r</sub>) = 652 (18%; M<sup>+</sup>), 500 (4; M<sup>+</sup> - 2 PMe<sub>3</sub>), 397 (34; M<sup>+</sup> - Rh(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 321 (50; C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>RhPMe $\frac{1}{3}$ ), 168 (25; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh<sup>+</sup>).

C<sub>23</sub>H<sub>46</sub>P<sub>4</sub>Rh<sub>2</sub> (652.3) Ber. C 42.35 H 7.11 Rh 31.55 Gef. C 42.38 H 6.96 Rh 31.35

Dicarbonyl[*bis(cyclopentadienyl)methan*]bis(trimethylphosphan)dirhodium (**9**): In eine Lösung von 465 mg (0.71 mmol) **8** in 20 ml Benzol wird 2 h CO eingeleitet, wobei eine Farbänderung von Violett nach Rot eintritt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Man erhält gelbbraune, luftempfindliche Kristalle, Ausb. 434 mg (78%). — IR (Nujol): ν(CO) = 1920 cm<sup>-1</sup>. — MS: *m/z* (*I*<sub>r</sub>) = 556 (2%, M<sup>+</sup>), 528 (100; M<sup>+</sup> - CO), 500 (10; M<sup>+</sup> - 2 CO), 452 (20; M<sup>+</sup> - CO - PMe<sub>3</sub>), 321 (27; C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>RhPMe $\frac{1}{3}$ ), 168 (16; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh<sup>+</sup>).

C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub> (556.2) Ber. C 41.03 H 5.07 Rh 37.00  
Gef. C 41.18 H 5.16 Rh 36.65

$\mu$ -Carbonyl-dicarbonyl[bis(cyclopentadienyl)methan]dirhodium (Rh–Rh) (**12**): Ausgehend von 400 mg (2.56 mmol) **2** und 984 mg (2.53 mmol) **10**, analog wie für **6** beschrieben. Rotbraune Kristalle, Ausb. 883 mg (81%). — IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 2020, 2000, 1960, 1800 \text{ cm}^{-1}$ ; IR (THF):  $\nu(\text{CO}) = 2010, 2000, 1963, 1816 \text{ cm}^{-1}$ . — MS:  $m/z (I_r) = 432 (35\%; \text{M}^+)$ , 404 (38;  $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 376 (18;  $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ ), 348 (100;  $\text{M}^+ - 3 \text{CO}$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Rh}_2$  (432.0) Ber. C 38.92 H 2.33 Rh 47.64 Gef. C 39.19 H 2.24 Rh 47.55

[Bis(cyclopentadienyl)methan]dihydridotetrakis(trimethylphosphan)dirhodium-bis(hexafluorophosphat) (**13**): Eine Lösung von 120 mg (0.18 mmol) **8** in 15 ml Benzol wird mit 59 mg (0.36 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  versetzt. Nach 5 min Rühren wird die Niederschlagsbildung durch Zugabe von 15 ml Ether vervollständigt. Die Lösung wird dekantiert, der Rückstand dreimal mit je 10 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält hellbraune Kristalle, Ausb. 141 mg (83%).

$\text{C}_{23}\text{H}_{48}\text{F}_{12}\text{P}_6\text{Rh}_2$  (944.3) Ber. C 29.25 H 5.12 Rh 21.79  
Gef. C 28.64 H 4.91 Rh 21.26

[Bis(cyclopentadienyl)methan]bis(ethylen)dihydridobis(trimethylphosphan)dirhodium-bis(hexafluorophosphat) (**14**): Eine Lösung von 119 mg (0.21 mmol) **7** in 15 ml Benzol/Ether (1:1) wird tropfenweise mit 37  $\mu\text{l}$  (0.42 mmol)  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  versetzt. Nach Dekantieren der überstehenden Lösung wird der ölige Rückstand zweimal mit je 10 ml Ether gewaschen, in 2 ml Methanol gelöst und die Lösung mit 68.5 mg (0.42 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  versetzt. Die Fällung des Produkts wird durch Zugabe von 10 ml Ether vervollständigt. Der rotbraune Feststoff wird abfiltriert, dreimal mit je 10 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet, Ausb. 139 mg (78%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{F}_{12}\text{P}_4\text{Rh}_2$  (848.2) Ber. C 29.74 H 4.52 Rh 24.26  
Gef. C 29.49 H 4.39 Rh 24.02

Die Reaktion einer etherischen Lösung von **7** mit einer Lösung von  $\text{HBF}_4$  in Ether ergibt einen rotvioletten Feststoff, dessen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ) mit demjenigen von **14** übereinstimmt.

Dicarbonyl[bis(cyclopentadienyl)methan]dihydridobis(trimethylphosphan)dirhodium-bis(hexafluorophosphat) (**15**): Ausgehend von 123 mg (0.22 mmol) **9** und 39  $\mu\text{l}$  (0.44 mmol)  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ , analog wie für **14** beschrieben. Rotbraune Kristalle, Ausb. 144 mg (77%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{F}_{12}\text{O}_2\text{P}_4\text{Rh}_2$  (848.1) Ber. C 26.90 H 3.57 Rh 24.27  
Gef. C 26.91 H 3.56 Rh 24.37

Die Reaktion mit  $\text{HBF}_4$  statt  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  verläuft analog; das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ) des Produkts stimmt mit demjenigen von **15** überein.

[Bis(cyclopentadienyl)methan]dimethyltetrakis(trimethylphosphan)dirhodium-bis(hexafluorophosphat) (**16**): Eine Lösung von 132 mg (0.20 mmol) **8** in 15 ml Benzol/Ether (1:1) wird tropfenweise mit 45  $\mu\text{l}$  (0.41 mmol)  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$  versetzt. Es bildet sich ein grauer Niederschlag, der wie für **14** beschrieben in das entsprechende  $\text{PF}_6^-$ -Salz übergeführt wird. Graue, luftstabile Kristalle, Ausb. 167 mg (86%).

$\text{C}_{25}\text{H}_{52}\text{F}_{12}\text{P}_6\text{Rh}_2$  (972.3) Ber. C 30.88 H 5.39 Rh 21.17  
Gef. C 30.35 H 5.20 Rh 21.10

[Bis(cyclopentadienyl)methan]bis(ethylen)dimethylbis(trimethylphosphan)dirhodium-bis(hexafluorophosphat) (**17**): Ausgehend von 65 mg (0.12 mmol) **7** und 27  $\mu\text{l}$  (0.24 mmol)  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ , analog wie für **16** beschrieben. Hellbraune, luftstabile Kristalle, Ausb. 88 mg (84%).

$\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{F}_{12}\text{P}_4\text{Rh}_2$  (876.3) Ber. C 31.53 H 4.83 Rh 23.49  
Gef. C 31.68 H 4.62 Rh 23.35

*Dicarbonyl[bis(cyclopentadienyl)methan]dimethylbis(trimethylphosphan)dirhodium-bis(hexafluorophosphat)* (**18**): Ausgehend von 106 mg (0.19 mmol) **9** und 42  $\mu$ l (0.38 mmol)  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ , analog wie für **16** beschrieben. Ockerfarbene, luftstabile Kristalle, Ausb. 136 mg (81%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{F}_{12}\text{O}_2\text{P}_4\text{Rh}_2$  (876.2) Ber. C 28.79 H 3.91 Rh 23.49  
Gef. C 28.74 H 3.70 Rh 23.52

*Diacetyl[bis(cyclopentadienyl)methan]diiodobis(trimethylphosphan)dirhodium* (**19**): Eine Lösung von 122 mg (0.22 mmol) **9** in 10 ml Aceton/Benzol (1:1) wird mit einem Überschuß Methyljodid (ca. 1 ml) versetzt. Es entsteht zunächst ein ockerfarbener Niederschlag, der nach 30 min Rühren wieder in Lösung geht. Die Lösung wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Man erhält hellbraune, luftstabile Kristalle, Ausb. 144 mg (78%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{I}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$  (840.1) Ber. C 30.03 H 4.08 Rh 24.50  
Gef. C 29.87 H 4.23 Rh 24.54

*[Bis(cyclopentadienyl)dimethylsilan]tetrakis(trimethylphosphan)dirhodium* (**20**): Analog wie für **8** beschrieben, ausgehend von 941 mg (1.62 mmol) **5** und 330 mg (1.64 mmol) **21** in 30 ml THF. Man erhält ein violettes, sehr luftempfindliches Öl, das sich beim Versuch der chromatographischen Reinigung ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Akt.-Stufe V) rasch zersetzt. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 5.51$  (m, br),  $\text{C}_5\text{H}_4$ : 1.30 (dvt),  $N = 9.0$  Hz,  $J(\text{RhH}) = 1.4$  Hz,  $\text{PMe}_3$ : 0.37 (s),  $\text{SiMe}_2$ .

$\mu$ -*Carbonyl-dicarbonyl[bis(cyclopentadienyl)dimethylsilan]dirhodium* (**22**): Analog wie für **12** beschrieben, ausgehend von 750 mg (1.93 mmol) **10** und 370 mg (2.0 mmol) **21** in 25 ml THF. Rotbraune Kristalle, Ausb. 470 mg (48%). — IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 2010, 1975, 1960, 1800 \text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 5.64$  („t“), 4.87 („t“),  $\text{C}_5\text{H}_4$ : 0.32 (s),  $\text{SiMe}_2$ . — MS:  $m/z$  ( $I_r$ ) = 476 (40%,  $\text{M}^+$ ), 448 (30;  $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 420 (38;  $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ ), 392 (100;  $\text{M}^+ - 3 \text{CO}$ ).  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Rh}_2\text{Si}$  (476.2) Ber. C 37.84 H 2.96 Gef. C 38.37 H 3.00

*Dicarbonyl[bis(cyclopentadienyl)dimethylsilan]bis(trimethylphosphan)dirhodium* (**23**): Analog wie für **9** beschrieben, ausgehend von einer benzolischen Lösung von **20**. Man erhält ein braunes, sehr luftempfindliches Öl, das sich beim Versuch der chromatographischen Reinigung ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Akt.-Stufe V) rasch zersetzt. — IR (Nujol):  $\nu(\text{CO}) = 1910 \text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 5.25$  (m, br),  $\text{C}_5\text{H}_4$ : 1.32 (dd),  $J(\text{PH}) = 10.0$  Hz,  $J(\text{RhH}) = 1.6$  Hz,  $\text{PMe}_3$ : 0.35 (s),  $\text{SiMe}_2$ .

*Dicarbonyl[bis(cyclopentadienyl)dimethylsilan]dimethylbis(trimethylphosphan)dirhodium-bis(hexafluorophosphat)* (**24**): Analog wie für **18** beschrieben, ausgehend von einer Benzol/Ether-Lösung von **23**. Hellbraune Kristalle, Ausb. ca. 85%. — IR (Nujol):  $\nu(\text{CO}) = 1925 \text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 6.20$  (br), 5.90 (br),  $\text{C}_5\text{H}_4$ : 1.60 (dd),  $J(\text{PH}) = 12.0$  Hz,  $J(\text{RhH}) = 1.2$  Hz,  $\text{PMe}_3$ : 1.07 (dd),  $J(\text{PH}) = 5.0$  Hz,  $J(\text{RhH}) = 2.2$  Hz,  $\text{RhCH}_3$ : 0.07 (s),  $\text{SiMe}_2$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{F}_{12}\text{O}_2\text{P}_4\text{Rh}_2\text{Si}$  (920.3) Ber. C 28.71 H 4.16 Rh 22.36  
Gef. C 28.26 H 3.85 Rh 21.86

*Röntgenstrukturanalyse von 12\**: Aus Toluol wurden bei  $+20^\circ \dots -20^\circ\text{C}$  Einkristalle erhalten, von denen einer mit den Abmessungen  $0.05 \times 0.15 \times 0.30 \text{ mm}$  vermessen wurde. Zelldaten: Orthorhombisch,  $a = 607.6(5)$ ,  $b = 1395.6(7)$ ,  $c = 1483.5(8) \text{ pm}$ ,  $V = 1258.0 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ . Raumgruppe  $Pcmn$  ( $Z = 4$ ),  $\rho(\text{ber.}) = 2.28 \text{ g/cm}^3$ . Auf einem Syntex P21-

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 222, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Diffraktometer wurden 1160 unabhängige Reflexe (Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 71.069$  pm, Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scan,  $T = 125$  K) im Bereich  $5^{\circ} \leq 2\Theta \leq 50^{\circ}$  vermessen. Die Reflexe wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie einer empirischen Absorptionskorrektur ( $\mu = 25.5 \text{ cm}^{-1}$ ) unterworfen. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Patterson-Methode (Syntex-XTL). Die verbleibenden Atome wurden aus Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix (Atomformfaktoren für ungeladene Atome lt. International Tables) konvergierte gegen  $R_1 = 0.023$  und  $R_2 = 0.025$  für 919 Strukturfaktoren ( $F_o \geq 5.92 \sigma(F_o)$ ). Die Atomparameter der Nicht-Wasserstoffatome sind in Tab. 2, wichtige Abstände und Winkel in Tab. 3 wiedergegeben.

- 
- <sup>1)</sup> LIII. Mitteil.: J. Gotzig, R. Werner und H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **290**, 99 (1985).  
<sup>2)</sup> H. Werner, *Pure Appl. Chem.* **54**, 177 (1982).  
<sup>3)</sup> H. Werner, *Angew. Chem.* **95**, 932 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 927 (1983).  
<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> H. Werner und W. Hofmann, *Angew. Chem.* **91**, 172 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 158 (1979). — <sup>4b)</sup> H. Werner, W. Hofmann, R. Zolk, L. F. Dahl, J. Kocal und A. Kühn, *J. Organomet. Chem.* **289**, 173 (1985).  
<sup>5)</sup> B. Klingert und H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **252**, C 47 (1983).  
<sup>6)</sup> W. Hofmann und H. Werner, *Angew. Chem.* **93**, 1088 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 1014 (1981).  
<sup>7)</sup> Für die Mehrzahl der hier beschriebenen Ergebnisse siehe: H. J. Scholz, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1983.  
<sup>8)</sup> H. Schaltegger, M. Neuenschwander und D. Meuche, *Helv. Chim. Acta* **48**, 955 (1965).  
<sup>9)</sup> T. J. Katz, M. Acton und G. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2934 (1973).  
<sup>10)</sup> U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzari und M. Tanner, *J. Organomet. Chem.* **236**, C 41 (1982).  
<sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> M. Arthurs, S. M. Nelson und M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 779. — <sup>11b)</sup> R. Feser, Dissertation, Univ. Würzburg 1981.  
<sup>12)</sup> D. W. Slocum, C. R. Ernst und W. E. Jones, *J. Org. Chem.* **37**, 4278 (1972).  
<sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> R. Cramer, J. B. Kline und D. J. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2519 (1969). — <sup>13b)</sup> R. Cramer und J. J. Mrowca, *Inorg. Chim. Acta* **5**, 528 (1971).  
<sup>14)</sup> E. O. Fischer und K. Bittler, *Z. Naturforsch., Teil B* **16**, 835 (1961).  
<sup>15)</sup> W. A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard und I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* **140**, 73 (1977).  
<sup>16)</sup> O. S. Mills und J. P. Nice, *J. Organomet. Chem.* **10**, 337 (1967).  
<sup>17)</sup> J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis und J. R. Norton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 79.  
<sup>18)</sup> J. Weaver und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1439.  
<sup>19)</sup> P. A. Wegner, V. A. Uski, R. P. Kiestler, S. Dabestani und V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4846 (1977).  
<sup>20)</sup> W. A. Herrmann, J. Plank, C. Bauer, M. L. Ziegler, E. Goggolz und R. Alt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **487**, 85 (1982).  
<sup>21)</sup> H. Werner und R. Feser, *J. Organomet. Chem.* **232**, 351 (1982).  
<sup>22)</sup> R. Feser und H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **233**, 193 (1982).  
<sup>23)</sup> B. Heiser, Dissertation, Univ. Würzburg 1983.  
<sup>24)</sup> <sup>24a)</sup> S. Moorehouse, Ph. D. Thesis, University of Bristol 1971. — <sup>24b)</sup> H. Köpf und W. Kahl, *J. Organomet. Chem.* **64**, C 37 (1974).  
<sup>25)</sup> R. Cramer, *Inorg. Synth.* **15**, 14 (1974).

[14/85]