

Oligophosphan-Liganden, XXIX¹⁾

Chelatphosphan-stabilisierte Rhodium(I)-Komplexe mit terminalen Phosphido-Liganden: Synthese, Reaktionen und Elektronenstruktur

Lutz Dahlenburg^{*a}, Nils Höck^a und Heinz Berke^{*b}Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg^a,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (FRG)Fakultät für Chemie der Universität Konstanz^b,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz (FRG)

Eingegangen am 3. Juni 1988

Die Umsetzung von $(bupp_2ph_4)RhCl$ [$bupp_2ph_4 = (tBu)P(CH_2CH_2CH_2PPh_2)_2$] mit $LiPR_2$ ($R = Phenyl, Cyclohexyl$) ergibt die Phosphido-Derivate $(bupp_2ph_4)RhPPh_2$ (**1a**) und $(bupp_2ph_4)RhPCy_2$ (**1b**). **1a** und **1b** reagieren mit $MeCl$ und MeI unter Freisetzung von $MePR_2$ zu $(bupp_2ph_4)RhX$ ($X = Cl$: **2**; $X = I$: **3**). HCl liefert HPR_2 und $(bupp_2ph_4)Rh(H)Cl_2$ (**4**). HBF_4 protoniert die R_2P -Liganden von **1a, b**, wobei $[(bupp_2ph_4)RhP(H)Ph_2][BF_4]$ (**5a**) und $[(bupp_2ph_4)RhP(H)Cy_2][BF_4]$ (**5b**) entstehen. Die Komplexe $[(bupp_2ph_4)RhP(Me)R_2][OSO_2F]$ mit $R = Ph$ (**6a**) und $R = Cy$ (**6b**) werden durch Alkylierung von **1a, b** mit $MeOSO_2F$ erhalten. BF_3 und BPh_3 ergeben die Addukte $(bupp_2ph_4)Rh(BF_3)PR_2$ ($R = Ph$: **7a**; $R = Cy$: **7b**) und $(bupp_2ph_4)Rh(BPh_3)PCy_2$ (**8**). Aus **1a** und CH_2N_2 resultiert das Dreiring-Derivat $(bupp_2ph_4)Rh(CH_2)_2PPh_2$ (**9**). Die Reaktion von **1b** mit Schwefel führt unter Spaltung der $Rh-PCy_2$ -Bindung und teilweiser Oxidation des Chelatliganden zu $Ph_2P(S)-(CH_2)_3-[P(tBu)-(CH_2)_3-(Ph)_2P]Rh(\eta^2-S_2PCy_2)$ (**10**). Tellur lagert sich an die Metall- PCy_2 -Bindung von **1b** unter Bildung des vierfach koordinierten Gerüst-flexiblen Komplexes $Ph_2P-(CH_2)_3-[P(tBu)-(CH_2)_3-(Ph)_2P]RhTePCy_2$ (**11**) an. Durch H_2 -Addition werden die Derivate $(bupp_2ph_4)Rh(H)(HPR_2)$ ($R = Ph$: **12a**; $R = Cy$: **12b**) erhalten. Am Modell-Komplex $(H_3P)_3RhPH_2$ durchgeführte MO-Rechnungen ergeben eine ausgeprägte Begünstigung desjenigen P_3Rh-PH_2 -Rotamers, in welchem die P_3Rh - und H_2P -Bausteine coplanar angeordnet sind. Die Stabilisierung dieser Geometrie geht auf merkliche $P(p)-Rh(p)-\pi$ -Wechselwirkungen zurück.

Terminal gebundene Phosphido-Liganden R_2P^\ominus können Übergangsmetallkomplex-Fragmenten als $2e-\sigma$ - sowie als $4e-\sigma, \pi$ -Donoren gegenüberreten. Die zu einer pyramidalen Umgebung des P-Atoms führende $M-P$ -Einfachbindung wird dann geknüpft, wenn die Phosphido-Metallkomplexe, wie etwa $(Et_3P)_2(OC)Cl_2Ir-PCl_2$ ²⁾, $(C_5Me_5)(OC)_2Fe-PPh_2$ ³⁾ oder $(Ph_3P)_2(OC)_2(Cl)Os-P(H)Ph$ ⁴⁾, bereits ohne Mitwirkung des einsamen Elektronenpaares des Phosphors die $18e$ -Konfiguration erlangen. Verbleibt das Phosphido-Derivat ohne Beteiligung des P-Elektronenpaares jedoch elektronisch ungesättigt, so ist unter Umhybridisierung des Phosphor-Atoms von sp^3 nach sp^2 die Ausbildung einer π -Kom-

Oligophosphane Ligands, XXIX¹⁾. — Chelate-Phosphane-Stabilized Rhodium(I) Complexes Containing Terminal Phosphido Ligands: Synthesis, Reactions, and Electronic Structure

Reaction of $(bupp_2ph_4)RhCl$ [$bupp_2ph_4 = (tBu)P(CH_2CH_2CH_2PPh_2)_2$] with $LiPR_2$ ($R = phenyl, cyclohexyl$) yields the phosphido derivatives $(bupp_2ph_4)RhPPh_2$ (**1a**) and $(bupp_2ph_4)RhPCy_2$ (**1b**). **1a** and **1b** react with methyl halides by elimination of $MePR_2$ to give the complexes $(bupp_2ph_4)RhX$ ($X = Cl$: **2**; $X = I$: **3**). HCl affords HPR_2 and $(bupp_2ph_4)Rh(H)Cl_2$ (**4**). HBF_4 protonates the R_2P ligands of **1a, b** to form $[(bupp_2ph_4)RhP(H)Ph_2][BF_4]$ (**5a**) and $[(bupp_2ph_4)RhP(H)Cy_2][BF_4]$ (**5b**). The complexes $[(bupp_2ph_4)RhP(Me)R_2][OSO_2F]$ with $R = Ph$ (**6a**) and $R = Cy$ (**6b**) are produced upon alkylation of **1a, b** with $MeOSO_2F$. BF_3 and BPh_3 yield the adducts $(bupp_2ph_4)Rh(BF_3)PR_2$ ($R = Ph$: **7a**; $R = Cy$: **7b**) and $(bupp_2ph_4)Rh(BPh_3)PCy_2$ (**8**). The three-membered ring derivative $(bupp_2ph_4)Rh(CH_2)_2PPh_2$ (**9**) is obtained from **1a** and CH_2N_2 . Reaction of **1b** with sulfur leads to cleavage of the $Rh-PCy_2$ bond and partial oxidation of the chelate ligand to give $Ph_2P(S)-(CH_2)_3-[P(tBu)-(CH_2)_3-(Ph)_2P]Rh(\eta^2-S_2PCy_2)$ (**10**). Tellurium adds to the metal- PCy_2 bond of **1b** to yield tetracoordinate fluxional $Ph_2P-(CH_2)_3-[P(tBu)-(CH_2)_3-(Ph)_2P]RhTePCy_2$ (**11**). Addition of H_2 to **1a, b** affords $(bupp_2ph_4)Rh(H)(HPR_2)$ ($R = Ph$: **12a**; $R = Cy$: **12b**). MO calculations performed on the model complex $(H_3P)_3RhPH_2$ reveal a strong preference for that P_3Rh-PH_2 rotamer, in which the P_3Rh and H_2P building-blocks are oriented in a coplanar fashion. The stabilization of this geometry is shown to arise from substantial $P(p)-Rh(p) \pi$ interactions.

ponente in der Metall-Phosphor-Bindung möglich, und man beobachtet, wie bei $Mo(=PCy_2)_4$ ⁵⁾ ($Cy = cyclo-C_6H_{11}$) oder $Cp(OC)_2W=P(tBu)_6$ ⁶⁾, eine am Phosphor eingegebnete $M=PR_2$ -Geometrie⁷⁾.

Da wirksame π -Donoren kraft ihrer Fähigkeit, Elektronenlücken von Metall/Ligand-Fragmenten zu schließen, nun aber auch Dissoziationsprozesse anderer am Zentralatom haftender Liganden sehr erleichtern⁸⁾, sind Komplexe mit terminalen R_2P -Funktionen gegen Ligand-Eliminierungs- und Substitutionsreaktionen häufig labil. So neigen z. B. die Molybdän- und Wolfram-Derivate $Cp(OC)_3M-PR_2$ und deren Homologe mit R_2As - und R_2Sb -Liganden unter thermischen oder photochemischen Bedingungen stark zur CO-Abspaltung; die auf diesem Wege primär entstehenden $16e$ -Fragmente $Cp(OC)_2M-ER_2$ ($E = P, As$,

*) Neue Anschrift: Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurer Straße 190, CH-8057 Zürich.

Sb)⁹⁾ lagern dann entweder Lewis-Basen wie N₂⁹⁾, PR₃^{10,11)}, P(OR)₃¹²⁾ oder RNC¹³⁾ wieder an oder gehen (bei Abwesenheit geeigneter Donoren) in die 18e-Doppelbindungsspezies Cp(OC)₂M=ER₂^{9,14)} über. Eine häufig noch zu beobachtende Folgereaktion besteht in der Aggregation der 16e-Teilchen zu R₂E-verbrückten zwei- oder mehrkernigen Komplexen^{11,15,16)}.

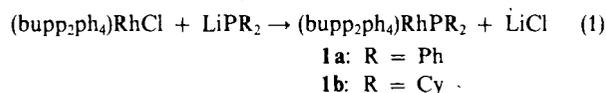
Ligand-Dissoziation und nachfolgende Fragment-Aggregation werden auch beobachtet, wenn man planare d⁸-Komplexe des Vaska-Typs mit Alkalimetallphosphiden derivatisiert: (Ph₃P)₂(OC)IrCl etwa reagiert mit LiPPh₂ unter Freisetzung von PPh₃ zur Ph₂P-verbrückten Zweikern-Verbindung (Ph₃P)₂(OC)₂Ir₂(PPh₂)¹⁷⁾. Ein naheliegender Weg, derartige Neutralligand-Verdrängungen vom Metallzentrum Phosphid-modifizierter 16e-Komplexe des Iridiums(I) und Rhodiums(I) zu unterbinden und dadurch auch in Komplexen dieser Metalle R₂P-Gruppierungen in terminaler Funktion zu stabilisieren, besteht in der Einbindung des Zentralteilchens in ein dissoziationsinertes Trisphosphan-Chelatsystem wie z.B. (tBu)P(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂¹⁸⁾ [(tBu)P(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂ = bupp₂ph₄]. Diese Strategie nutzten wir zur Darstellung der Rhodium-Komplexe (bupp₂ph₄)RhPPh₂ (**1a**) und (bupp₂ph₄)RhPCy₂ (**1b**), die wir synthetisierten, um an ihnen das Konkurrieren zweier eng benachbarter basischer Zentren [Rh(I) und R₂P[⊖]] um elektrophile Reagenzien zu studieren und die Reaktivität einer elektronenreichen Rh–P-Bindung gegenüber kleinen Molekülen, insbesondere Elektronenunterschub-Teilchen des Carben-Typs, zu erhellen. Die nachfolgend beschriebenen experimentellen Arbeiten werden abgerundet durch eine Extended-Hückel-Type-(EHT)-MO-Analyse des hypothetischen Komplexes (H₃P)₃RhPH₂ als Modell der Verbindungen **1a** und **1b**.

Abgesehen von dem bereits 1962 beschriebenen Palladium-Derivat (Ph₂PH)₂Pd(PPh₂)^{19a)} wurden Koordinationsverbindungen, die die elektronischen Voraussetzungen für die Ausbildung einer Platinmetall–Phosphor-Bindung mit partiellem Doppelbindungscharakter bieten, bisher²⁰⁾ nur als kurzlebige Reaktionszwischenstufen formuliert: So beobachtete Roper bei der Umsetzung von (Ph₃P)₂(OC)₂(Cl)Os–P(H)Ph mit NaOMe die Bildung des Osmium(0)-Derivats (Ph₃P)₂(OC)₂Os[PH(OMe)Ph] und postulierte für den Reaktionsweg ein aus dem Phosphido-Osmium(II)-Edukt durch Chlorid-Dissoziation gebildetes kationisches Doppelbindungs-Intermediat, „(Ph₃P)₂(OC)₂Os=P[⊕](H)Ph“⁴⁾. Eine dazu analoge Os=PR₂-Spezies, „(C₆H₆(I)Os=PMe₂“, diskutierte Werner als mögliches Zwischenprodukt der unter dem Einfluß von KO(tBu)/MeOH erfolgenden Umwandlung von (C₆H₆)I₂Os(HPM₂) in (C₆H₆)H(I)Os(MeOPMe₂)^{21a)} (vgl. hierzu auch Lit.^{19b,21b)}).

Phosphido-Komplexe (bupp₂ph₄)RhPR₂ (R = Ph, Cy)

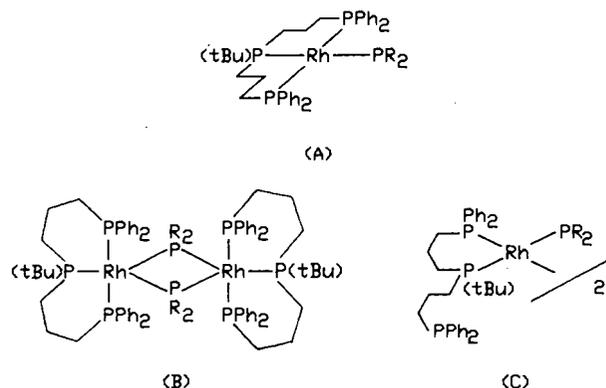
Zur Darstellung von (bupp₂ph₄)RhPPh₂ (**1a**) und (bupp₂ph₄)RhPCy₂ (**1b**) setzten wir den Chloro-Komplex (bupp₂ph₄)RhCl¹⁸⁾ mit einem jeweils dreifachen molaren Überschuß der Lithiumphosphide LiPPh₂ und LiPCy₂ in Ether unter Kühlung mit Trockeneis um (Gl. 1). Nach Auf-

arbeitung wurden die Substitutionsprodukte mit Ausbeuten von 80–90% als äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche, schlecht kristallisierende Pulver von roströter (**1a**) bzw. rotvioletter (**1b**) Farbe isoliert:



Das Ph₂P-Derivat **1a** löste sich in Benzol und Toluol sehr gut; in Ethern und aliphatischen Kohlenwasserstoffen war die Verbindung weniger löslich. Komplex **2** zeigte in allen gängigen inerten Solvenzien eine hohe Löslichkeit.

Die analytische Zusammensetzung von **1a** und **1b** entspricht sowohl dem einkernigen Molekülbau mit terminalem Phosphido-Liganden (Typ A) als auch der R₂P-verbrückten Zweikern-Struktur, die ihrerseits entweder aus pentakoordinierten 18e-Fragmenten (Typ B) oder aber aus planaren 16e-Komplexhälften mit freien Phosphan-Funktionen (Typ C) zusammengesetzt sein kann.



Das Strukturproblem war mit Hilfe der ³¹P-NMR-Spektren eindeutig zu lösen: Diese zeigten den allein mit der Gegenwart einkerniger Moleküle des Typs A zu vereinbarenden A₂BMX-Habitus (X = ¹⁰³Rh). Derivate mit R₂P-Brücken hätten sehr viel komplexere Aufspaltungen, etwa A₂A'₂BB'MM'XX' (Typ B) oder AA'BB'MM'XX' (Typ C), hervorrufen müssen. Die in Tab. 1 zusammengestellten Parameter lassen für den ³¹P-Kern des Ph₂P-Liganden von **1a** mit δ = 26.2 einen Verschiebungswert erkennen, der noch in den Resonanzbereich von Diphenylphosphido-Komplexen mit sp³-P-Atom fällt. So beobachteten Weber und Malisch das Ph₂P-Signal des Eisen-Komplexes (C₅Me₅)(OC)₂FePPh₂ bei δ ≈ 40^{3,22)}, während für die Molybdän- und Wolfram-Derivate Cp(OC)₂(L)MPPPh₂ (L = CO, PMe₃) ³¹P-Verschiebungen zwischen –63 und –32 ppm gefunden wurden¹¹⁾. Relativ zur Resonanz des sekundären Phosphans HPPPh₂ (δ = –41) sind die Signallagen Diphenyl-substituierter „Metallophosphane“ also allenfalls nach mäßig tiefem Feld verschoben. Demgegenüber werden Phosphido-Komplexe mit M=PR₂-Bindungen durch ³¹P-Resonanzen charakterisiert, die bezüglich der Signale der sekundären Phosphane HPR₂ drastische Tieffeld-Verschiebungen von etwa 200–400 ppm^{23–25)} aufweisen. Eine solche Situation liegt auch beim Cy₂P-Derivat **1b** vor, bei dem die Resonanzfre-

Tab. 1. ^{31}P -NMR-Parameter^{a)} sowie ausgewählte ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Daten (vgl. Fußnoten) der Komplexe 1–9

Nr.	$\delta(\text{P}_A)$	$\delta(\text{P}_B)$	$\delta(\text{P}_M)$	$\delta(\text{RhP}_A)$	$\delta(\text{RhP}_B)$	$\delta(\text{RhP}_M)$	$\delta(\text{P}_A\text{P}_B)$	$\delta(\text{P}_A\text{P}_M)$	$\delta(\text{P}_B\text{P}_M)$
1a	12.1	18.3	26.2	-164.4	-122.1	-92.5	-53.4	-10.8	123.0
1b	15.8	19.5	185.8	-186.2	-120.0	-154.0	-59.3	n. beob.	162.6
2	9.5	36.4		-136.8	-160.5			-47.9	
3	10.5	29.3		-132.8	-164.2			-48.3	
4 ^{b)}	11.1	32.2		-95.9	-116.2			-33.5	
5a ^{c)}	14.9	7.2	8.0	-130.1	-125.3	-127.9	-48.8	-43.3	251.8
5b ^{c)}	10.4	6.4	5.1	-124.3	-118.5	-128.8	-48.4	-41.0	216.8
6a	9.3	4.3	5.0	-141.4	-119.1	-129.3	-46.5	-43.5	223.0
6b	12.8	5.3	24.1	-132.1	-120.0	-120.0	-49.2	-42.6	235.7
7a	9.5	4.7	5.0	-143.5	-125.2	-123.0	-36.9	-51.7	220.0
7b	11.2	2.8	23.3	-131.6	-120.0	-117.0	-49.6	-42.7	234.6
8	12.7	6.9	23.1	-132.7	-118.1	-119.1	-49.3	-42.0	233.4
9 ^{d)}	14.1	33.9	-28.2	-171.3	-127.0	-108.3	-39.2	118.0	-18.7
	14.0	33.9	-28.2	-171.3	-127.0	-108.3	-40.6	129.1	-18.7

^{a)} 1a, b–4, 8, 9 in C_6D_6 ; 5a, b in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$; 6a, b, 7a, b in $[\text{D}_8]\text{THF}$; Ermittlung der chemischen Verschiebungen (in ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz) durch iterative Anpassung rechnerisch simulierter Spektren²⁷⁾; Wahl der relativen Vorzeichen von $J(\text{RhP})$ und $J(\text{PP})$ in Anlehnung an die Literatur^{28,29)}; P_A : terminale Ph_2P -Substituenten von $(t\text{Bu})\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$, P_B : Brücken-P-Atom des Chelatphosphans; P_M : P-Kern der Phosphido-Funktionen von 1a, b, 7a, b, 8 bzw. der Monophosphan-Liganden von 5a, b, 6a, b und des Dreirings von 9. – ^{b)} IR (KBr): $\nu = 2122\text{ cm}^{-1}$ (RhH); ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -16.1$ [dq, $J(\text{RhH}) = 15.1$, $J(\text{PH}) = 11.9$ Hz, RhH]; – ^{c)} IR (KBr): $\nu = 2305\text{ cm}^{-1}$ (PH); PH- ^1H -NMR-Signal von Trimethylen-Resonanzen überlagert. – ^{d)} Vgl. Text; ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = -5.6$ (m, CH_2PPh_2).

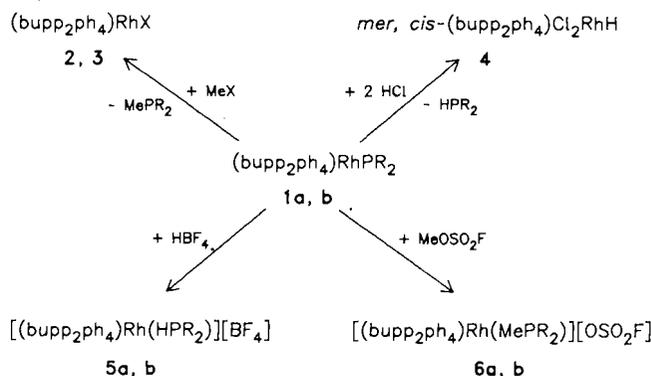
quenz des Phosphido-P-Atoms ($\delta = 185.8$) gegenüber der von HPCy_2 ($\delta = -29.1$) um ca. 215 ppm verschieden ist. Der ausgeprägten Verschiebung dieses Signals nach erniedrigtem Feld parallel läuft eine deutliche Erhöhung der Kopplungskonstante $J(\text{RhPR}_2)$ von 92.5 Hz bei 1a auf 154.0 Hz bei 1b, was einer merklichen Zunahme des s-Charakters in der Rh–P-Bindung entspricht. Zwar fällt dieser Zuwachs in der direkten M–P-Kopplung deutlich geringer aus, als man ihn etwa für die Wolfram-Komplexe $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}=\text{PR}_2$ [$J(\text{WP}) = 5–50$ Hz] einerseits^{11,26)} und $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}=\text{PR}_2$ [$J(\text{WP}) = 550–850$ Hz] andererseits^{6,26)} findet; gleichwohl sehen wir in den an 1b beobachteten ^{31}P -Kopplungs- und Verschiebungsparametern ein Indiz für die Gegenwart von Mehrfachbindungsanteilen in der Metall–Phosphid-Bindung dieses Derivats. Modellrechnungen an $(\text{H}_3\text{P})_3\text{RhPH}_2$ (s.u.) stützen diese Anschauung. Die sich in den ^{31}P -Daten von 1a andeutende Minderung des π -Beitrags zur Rh– PR_2 -Bindung dieses Komplexes könnte ihre Ursache in Wechselwirkungen des einsamen P-Elektronenpaares mit den π^* -Systemen der Phenyl-Substituenten haben.

Elektrophile Additionen an das Phosphido-P-Atom

Die Umsetzungen von 1a und 1b mit Brönstedt-Säuren und elektrophilen Methylierungsreagenzien führten zur Protonierung oder Alkylierung des Phosphido-P-Atoms. Oxidative Additionen an das Zentralatom wurden nicht beobachtet. Bei diesen Reaktionen entfalten 1a und 1b also nicht die Akzeptor-Eigenschaften koordinativ ungesättigter Metall-Basen, die z. B. die Reaktivität der mit ihnen formal verwandten Chloro-Verbindung $[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ -

RhCl prägen. Diese ergibt mit Protonen und Carbenium-Ionen stabile kationische Hydrido- und Alkyl-Derivate von Rhodium(III)^{30,31)}. Die in Schema 1 zusammengefaßten Reaktionen sind vielmehr diejenigen typischer „Metallophosphane“, die auch von Malisch sowie von Roper für die 18e-Vertreter $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{L})\text{MPPh}_2$ (M = Mo, W; L = CO, PMe_3)¹¹⁾, $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FePPh}_2$ ²²⁾ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{OC})_2(\text{Cl})\text{OsP}(\text{H})\text{Ph}$ ⁴⁾ demonstriert wurden.

Schema 1. Reaktionen der Phosphido-Komplexe 1a und 1b mit Protonierungs- und Alkylierungsreagenzien (a: R = Phenyl, b: R = Cyclohexyl, 2: X = Cl, 3: X = I)



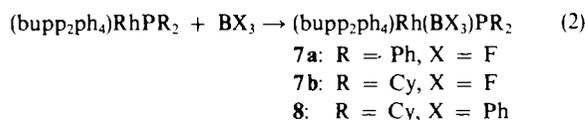
Im einzelnen erbrachten die Umsetzungen folgende Ergebnisse: Mit Chlorwasserstoff wurde unter Eliminierung von Diphenyl- bzw. Dicyclohexylphosphan der Chloro-Komplex 2 gebildet, der in einer nachgeschalteten oxidativen Addition das HCl-Addukt 4 lieferte; auf unabhängigem Wege wurde 4 auch aus reinem 2 und HCl erhalten. Methylchlorid und -iodid reagierten mit 1a und 1b unter Verdrängung der Methylphosphane MePPh_2 und MePCy_2 (NMR-Nachweis) zu den Halogeno-Rhodium(I)-Derivaten 2 und 3. Bei Einsatz von Protonierungs- und Alkylierungsreagenzien mit nur schwach koordinierendem Säurerest ($\text{HBF}_4/\text{Et}_2\text{O}$, MeOSO_2F) entstanden die Salze 5a, b und 6a, b, von denen die Tetrafluorborate 5a und 5b mit 1.0 Äquivalenten $[\text{Et}_2\text{OH}][\text{BF}_4]$ und die Fluorosulfate 6a und 6b mit 0.5 Äquivalenten Solvat- MeOSO_2F kristallisierten.

Die spektroskopischen Daten von 2–6 sind in Tab. 1 enthalten. Für den Rhodium(III)-Komplex 4 belegen die ^{31}P - und ^1H -NMR-Parameter eine *mer, cis*-Anordnung von Chelatphosphan und Chloro-Liganden. Im Falle der Gitterverbindungen 5a, b $\times [\text{Et}_2\text{OH}][\text{BF}_4]$ ließ sich das Vorliegen isomerer fünffach koordinierter Rhodium(III)-Derivate mit Metall–H-Funktionen, „ $[(\text{bupp}_2\text{ph}_4)\text{RhH}(\text{HPR}_2)][\text{BF}_4]_2 \times \text{Et}_2\text{O}$ “, anhand der ^1H -NMR-Spektren, deren Hochfeldbereich von Signalen frei war, sicher ausschließen. Überdies bewegen sich die Beträge der Kopplungskonstanten $J[\text{RhP}(t\text{Bu})]$ und $J(\text{RhPPh}_2)$ der Derivate 5a, b und 6a, b mit 119–125 und 130–141 Hz in der Nähe derjenigen Werte, die an dem zu den Kationen dieser Verbindungen analogen ionischen Komplex $\{[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]\text{-Rh}(\text{PEt}_3)\}^{\oplus}$ für die vergleichbaren Kopplungskonstanten $J(\text{RhPPh}) = 113.2$ Hz und $J(\text{RhPPh}_2) = 137.9$ Hz gemessen wurden³²⁾. Authentische pentakoordinierte kationische Hy-

drido- und Alkyrhodium(III)-Derivate mit $\text{RP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2$ -Koordination wie z. B. $[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Rh}(\text{X})\text{Cl}][\text{Y}]$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Me}$; $\text{Y} = \text{BF}_4, \text{OSO}_2\text{F}$) zeigen demgegenüber für die Kopplungskonstante $J(\text{RhPPh}_2)$ Beiträge von nur etwa 90 Hz³¹, so daß auch von daher den Formulierungen „ $[(\text{bupp}_2\text{ph}_2)\text{RhH}(\text{HPR}_2)][\text{BF}_4]_2 \times \text{Et}_2\text{O}$ “ und „ $[(\text{bupp}_2\text{ph}_4)\text{RhMe}(\text{MePR}_2)][\text{OSO}_2\text{F}]_2$ “ für die $[\text{Et}_2\text{OH}][\text{BF}_4]$ - und MeOSO_2F -Addukte von **5a,b** und **6a,b** keine Bedeutung zukommt.

Additionen von Lewis-Säuren an das Rhodium(I)-Zentrum

Die Zugabe von F_3BOEt_2 zu Lösungen von **1a** oder **1b** in THF führte zur Bildung der außerordentlich stabilen Additionsverbindungen $(\text{bupp}_2\text{ph}_4)\text{Rh}(\text{BF}_3)\text{PPh}_2$ (**7a**) und $(\text{bupp}_2\text{ph}_4)\text{Rh}(\text{BF}_3)\text{PCy}_2$ (**7b**). Aus **1b** und Triphenylbor wurde entsprechend das BPh_3 -Derivat $(\text{bupp}_2\text{ph}_4)\text{Rh}(\text{BPh}_3)\text{PCy}_2$ (**8**) erhalten (Gl. 2).



Die Lewis-Säure/Lewis-Base-Addukte **7a,b** und **8** enthalten zweifellos je eine Metall-Bor-Bindung, wie sie auch für $[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Rh}(\text{BF}_3)\text{Cl}]$ formuliert wurde³³. Die Bildung P-B-verknüpfter „Metallophosphan“- BX_3 -Additionsprodukte, die z. B. aus den Reaktionen der 18e-Phosphido-Komplexe $(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{OC})\text{Cl}_2\text{IrP}(\text{Cl})_2$ ²¹ und $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FePPh}_2$ ²² mit Boranen BX_3 ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$) erhalten wurden, hätte sich ³¹P-NMR-spektroskopisch nämlich an einer Aufspaltung der an Bor gebundenen P-Kerne in breite 1:1:1-Quartetts zu erkennen geben müssen. Die ³¹P-Signale von **7a,b** und **8** waren aber scharf und zeigten bei den BF_3 -Addukten **7a** und **7b** auch keine zusätzlichen ³¹P, ¹⁹F-Kopplungen. Überdies können die den Spektren entnommenen Parameter $J(\text{RhP})$ und $J(\text{PP})$ (Tab. 1) gut mit denen der **7a,b** und **8** an die Seite zu stellenden SO_2 -Addukte $[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Rh}(\text{SO}_2)\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{CN}$) und $[\{\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Rh}(\text{SO}_2)(\text{L})\}]^{\oplus}$ ($\text{L} = \text{MeCN}, \text{PR}_3, \text{CO}$) verglichen werden. In diesen Komplexen, in denen der am S-Atom pyramidale SO_2 -Ligand³⁴ ebenfalls als Lewis-Säure fungiert, liegen die Kopplungskonstanten $J(\text{RhP})$ zwischen 106 und 148 Hz, während für *cis*- und *trans*- $J(\text{PP})$ Werte von 40–48 Hz bzw. 240–242 Hz beobachtet werden³⁵. Wir weisen daher auch den Additionsverbindungen **7a,b** und **8** die für die analogen SO_2 -Komplexe gesicherte quadratisch-pyramidale Struktur mit dem Lewis-Säure-Liganden im Apex des Koordinationspolyeders³⁴ zu, wobei der *tert*-Butyl-Substituent des Chelatliganden aus räumlichen Gründen in Richtung der dem $\text{Rh}-\text{BX}_3$ -Fragment gegenüberliegenden Seite des Komplexes weisen dürfte.

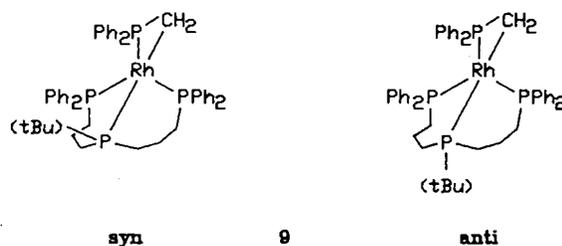
Additionen an die Rhodium-Phosphid-Bindung

Ein charakteristisches Reaktivitätsmerkmal elektronenreicher Element-Element-Bindungen ist deren Fähigkeit, carbenoide Elektronenunterschub-Fragmente unter Redu-

zierung der Bindungsordnung anzulagern³⁶. Anhand ausgewählter Beispiele (CH_2 -Übertragung aus CH_2N_2 und Addition von Chalkogen-Elementliganden) haben wir auch die $\text{Rh}-\text{P}$ -Bindungen von **1a** und **1b** auf dieses Reaktionsmuster hin überprüft.

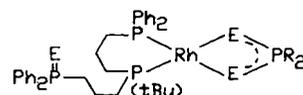
Der Komplex **1a** lagert das Methylen-Fragment von Diazomethan zwischen -78 und $+20^\circ\text{C}$ in glatter Reaktion an, wobei das metallacyclische Derivat $(\text{bupp}_2\text{ph}_4)\text{RhCH}_2\text{PPh}_2$ (**9**) entsteht, das auf unabhängigem Wege auch aus $(\text{bupp}_2\text{ph}_4)\text{RhCl}$ und $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2$ erhalten wurde.

Der Dreiring von **9** ist durch die für diese Klasse cyclometallierter Verbindungen typischen³⁷ Hochfeld-Verschiebungen seiner ¹³C- und ³¹P-Resonanzen charakterisiert (Tab. 1). Überraschenderweise zeigte das ³¹P-NMR-Spektrum zwei eng überlagerte A_2BMX -Teilspektren gleicher Intensität, deren chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten nur geringfügig differierten. Die durch Simulation der Spektren entnommenen Parameter (Tab. 1) werden zwei Diastereomeren zugewiesen, die sich durch die Orientierung der *t*-Butyl-Gruppe des Trisphosphans („zum Ring-PPh₂-Fragment hin“: *syn*, „vom Ring-PPh₂-Fragment weg“: *anti*) voneinander unterscheiden³⁸.



In Übereinstimmung mit dieser Zuordnung werden im 360-MHz-¹H-NMR-Spektrum zwei *tert*-Butyl-Dubletts [$\delta = 1.11$ und 1.13 , $J(\text{PH})$ je 12.6 Hz] beobachtet.

Die Chalkogene Schwefel und Selen greifen die Komplexe **1a** und **1b** selbst bei tiefer Temperatur (-78°C) unter vollständiger Lösung der Rhodium-Phosphid-Bindungen an, wobei die R_2P -Gruppierungen in chelatisierende Dithio- bzw. Diselenophosphinato-Liganden umgewandelt werden. Weiterhin wird das Trisphosphan unter teilweiser Entchelatisierung an einer seiner terminalen Diphenylphosphino-Substituenten zum Phosphinsulfid bzw. -selenid oxidiert. Von den auf diese Weise gebildeten Derivaten ließ sich jedoch nur die Verbindung **10** in geringer Ausbeute mit befriedigender Reinheit isolieren.

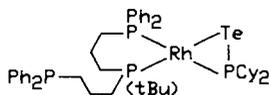


10: R = Cy, E = S
(allgemein: R = Ph, Cy; E = S, Se)

Das ³¹P-Signal des nichtkoordinierten Thiophosphinoyl-Restes von **10** erschien in C_6D_6 als Singulett bei $\delta = 42.8$. Die koordinierten P-Funktionen des Chelatphosphans und der ³¹P-Kern des $\text{Cy}_2\text{PS}_2^{\ominus}$ -Liganden ergaben ein AMNX-

Teilspektrum mit folgenden Parametern [P_A : Cy_2PS_2 ; $P_{M,N}$: Ph_2P , $(tBu)P$ mit willkürlicher Zuordnung]: $\delta(P_A) = 120.5$, $\delta(P_M) = 34.5$, $\delta(P_N) = 32.1$; $J(RhP_A) = 6.2$, $J(RhP_M) = 171.1$, $J(RhP_N) = 175.9$, $J(P_AP_M) = 5.2$, $J(P_AP_N) = 2.9$, $J(P_MP_N) = 53.5$ Hz. Die Cy_2PS_2 -Resonanz liegt in dem für Dithiophosphinato-Liganden typischen Bereich^{39,40}; die Kopplungskonstanten $J(PSRhP)$ entsprechen in der Größenordnung dem an $(Ph_2PS_2)Pt[SP(S)Ph_2](Me_2PPh)$ für $J(PSPtP)$ gemessenen Wert von 7.0 Hz⁴⁰.

Im Gegensatz zu Schwefel und Selen setzte sich elementares Tellur mit dem Ph_2P -Komplex **1a** auch bei erhöhter Temperatur nicht um. Mit **1b** hingegen erfolgte bereits bei Raumtemperatur eine glatte Reaktion, und man erhielt in guter Ausbeute die vom Trisphosphan wiederum nur über zwei P-Atome koordinierte Dicyclohexylltellurophosphinito-Verbindung **11**, in der das Cy_2PTE^\ominus -Ion als zweizähliger Ligand fungiert.



Die Isolierung von **11** deutet darauf hin, daß auch bei der Bildung des Dithiophosphinato-Komplexes **10** und seiner nicht in reiner Form isolierten Homologen Zwischenstufen des Typs $Ph_2P-(CH_2)_3-[P(tBu)-(CH_2)_3-(Ph)_2P]Rh-E-PR_2$ mit $E = S$ oder Se durchlaufen werden, welche dann durch Anlagerung weiteren Chalkogens an die Bindung zwischen Zentralmetall und R_2PE^\ominus -Ligand sowie an die freie Diphenylphosphino-Funktion in die in diesen Reaktionssystemen beobachteten Endprodukte übergehen. Die zu einem Dithiophosphinato-Derivat führende Insertion elementaren Schwefels in die Metall-P-Bindung einer \overline{MSP} -Dreiringverbindung wurde jüngst auch am Rhodium-Komplex $(C_5Me_5)[Ph_2P(S)]Rh\overline{SPPh_2}$ beobachtet⁴¹.

Im Gegensatz zu den Diorganylchalkogenophosphinito-Ionen R_2PE^\ominus , in denen E ein Sauerstoff-, Schwefel-, oder Selen-Atom darstellt⁴², wurde über die Anionen der Tellurophosphinigsäuren und ihre Ligandeneigenschaften in der publizierten Literatur bislang nichts berichtet. Allerdings konnten du Mont und Hensel $CpNiTeP(tBu)_2$ als Produkt der Umsetzung von Cp_2Ni mit $[(tBu)_2P]_2Te$ massenspektrometrisch identifizieren⁴³; auch erhielten Malisch et al. den strukturanalytisch charakterisierten Heterocyclus $Cp(OC)_2WTeP(tBu)_2$ sowie das Eisen-Derivat $Cp(OC)_2FeTeP(tBu)_2$ in einer der Darstellung von **11** entsprechenden Weise durch Addition elementaren Tellurs an die jeweiligen $M=P$ -Komplexe⁴⁴. Gut dokumentiert sind auch Verbindungen, die die mit dem $RhTeP$ -Dreiring von **11** vergleichbaren cyclischen Strukturelemente $MTEC$ ^{36b,45-48}, $MTE-Te$ ⁴⁹ und $TePP$ ⁵⁰ enthalten.

Die terminale Bindung des Cy_2PTE -Liganden von **11** wurde aus den ³¹P-NMR-Spektren des Komplexes abgeleitet. Ein im Prinzip gleichfalls mögliches Zweikern-Derivat $Ph_2P-(CH_2)_3-[P(tBu)-(CH_2)_3-(Ph)_2P]_2Rh_2(\mu-Cy_2PTE)_2$ hätte für die koordinierten P-Atome zumindest ein $AA'BB'MM'XX'$ -Aufspaltungsmuster hervorrufen müssen,

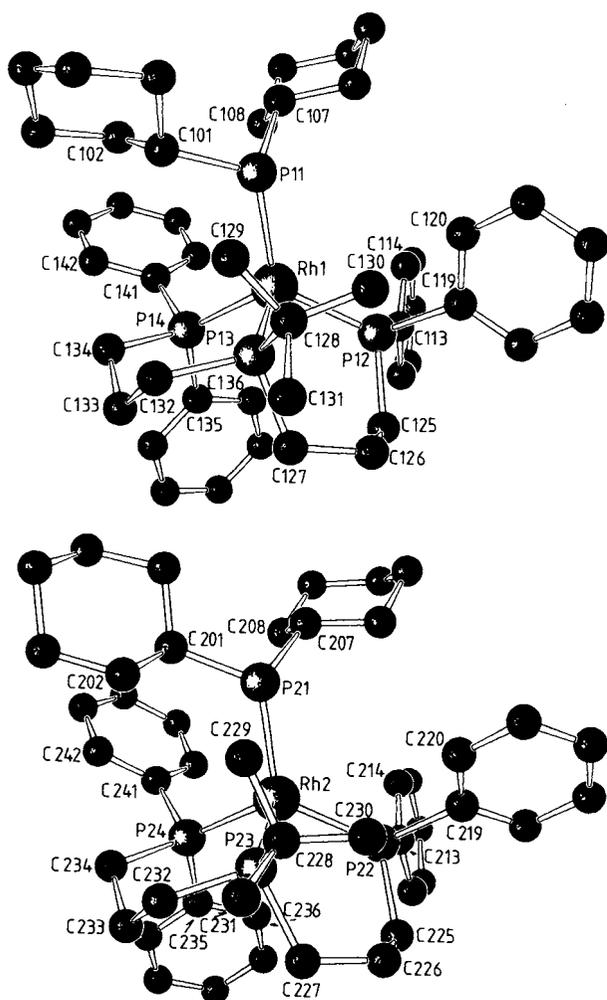
so wie dieses z. B. für $(Me_3P)_4Rh_2(\mu-CH_2PMe_2)_2$ beobachtet wurde³⁷. Eine Lösung der Verbindung in $[D_8]Toluol$ lieferte bei 200 K neben dem Singulett des freien $Ph_2P-(CH_2)_3$ -Restes ($\delta = -17.0$) jedoch ein lediglich mit einer einkernigen Struktur zu vereinbarendes AMNX-Spektrum, das durch folgende Parameter gekennzeichnet war: $\delta(P_A) = 98.3$ [$RhTeP$, $J(TeP) \approx 1150$, $J(RhP) = 109.9$ Hz], $\delta(P_M) = 38.0$ [$(tBu)P$, $J(RhP) = 156.8$ Hz], $\delta(P_N) = 25.1$ [Ph_2P , $J(RhP) = 205.1$ Hz]; $J(P_AP_M) = 241.0$, $J(P_AP_N) = 25.4$, $J(P_MP_N) = 51.3$ Hz. Die mit 205.1 Hz sehr ausgeprägte Kopplung zwischen dem in *trans*-Stellung zum Chalkogen-Atom befindlichen P-Kern und dem zentralen Rhodium-Atom kann mit der entsprechenden Kopplungskonstanten des zu **11** analogen Komplexes $(Ph_3P)_2Rh\overline{SPPh_2}$ ⁵¹ verglichen werden, die einen Wert von 210 Hz aufweist. Demgegenüber sind die $Rh-P$ -Kopplungen im *trans*-P-Rh-P-Fragment des letztgenannten Derivats ebenso wie bei **11** deutlich schwächer; d. h. die Chalkogen-Donoren beanspruchen das σ -Gerüst des Zentralmetalls weniger als die P-Atome.

Das ³¹P-NMR-Spektrum von **11** ist stark temperaturabhängig (Abb. 1). Oberhalb 200 K beginnen sich die Resonanzen der koordinierten und freien Diphenylphosphino-P-Kerne zu verbreitern, bei ca. 300 K wird ein Koaleszenzpunkt durchlaufen, und ab ca. 320 K erwächst für die beiden P-Kerne ein gemitteltetes Signal. Die Resonanzen des Dreiring- und des Chelatbrücken-P-Atoms bleiben im durchlaufenen Temperaturintervall hingegen scharf. Ihre dddd-Signalgruppen gehen allerdings in dddt-Multipletts über, deren oberhalb Raumtemperatur gemessene Triplett-Aufspaltungen im Falle der $RhTeP$ -Resonanz ca. 13 Hz und im Falle des $(tBu)P$ -Signals ca. 24 Hz betragen. Diese Kopplungen liegen nahe bei den Mittelwerten von 12.7 und 25.6 Hz, die sich aus den dem Tieftemperatur-Grenzspektrum entnommenen $Ph_2P, Rh\overline{TeP}$ - und $Ph_2P, P(tBu)$ -Kopplungskonstanten von 25.4 und 0.0 sowie 51.3 und 0.0 Hz errechnen. Die Temperaturabhängigkeit der Spektren läßt sich demzufolge auf einen oberhalb 200 K mit wachsender Geschwindigkeit einsetzenden Platzwechsel der $Ph_2P-(CH_2)_3$ -Ketten zwischen koordinierter und freier Position zurückführen. Dieser Austausch kann nicht über eine tetrakoordinierte Zwischenstufe des Typs $[(tBu)P(CH_2CH_2CH_2PPh_2)_2]Rh-P(Te)Cy_2$ mit lediglich P-gebundenem Tellurophosphinito-Liganden erfolgen, da in einem solchen Falle auch eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit von chemischer Verschiebung und Signalform der $RhTeP$ -Resonanz zu fordern wäre. Ein Platzwechsel über ein Intermediat der Koordinationszahl Fünf, wie er auch für die hinsichtlich ihrer Grundzustandsstruktur und ³¹P-NMR-Dynamik zu **11** korrespondierende Platin(II)-Verbindung $Ph_2P-(CH_2)_3-[P(Ph)-(CH_2)_3-(Ph)_2P]PtMe_2$ formuliert wurde⁵², ist hingegen mit dem Habitus und den Parametern der bei unterschiedlichen Temperaturen beobachteten Spektren von **11** gut vereinbar.

Eine recht spektakuläre Eigenschaft der Rhodium-Phosphid-Bindungen von **1a** und **1b** ist deren Fähigkeit, bereits bei Raumtemperatur und Normaldruck molekularen Wasserstoff unter Bildung der Komplexe **12a** und **12b** anzulagern.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **12b**

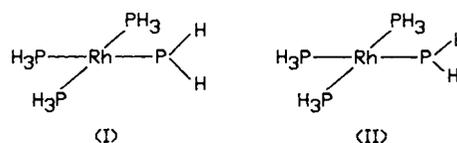
Bindung	Länge	Atome	Winkel
Rh1-P11	231.5(6)	P11-Rh1-P12	125.2(2)
Rh1-P12	228.4(6)	P11-Rh1-P13	101.8(2)
Rh1-P13	232.7(7)	P11-Rh1-P14	112.9(2)
Rh1-P14	227.8(6)	P12-Rh1-P13	93.4(2)
P11-C101	189(2)	P12-Rh1-P14	118.4(2)
P11-C107	195(2)	P13-Rh1-P14	93.4(2)
		Rh1-P11-C101	116.3(6)
		Rh1-P11-C107	121.1(7)
		C101-P11-C107	103.7(9)
Rh2-P21	232.9(5)	P21-Rh2-P22	122.5(2)
Rh2-P22	228.5(6)	P21-Rh2-P23	109.2(2)
Rh2-P23	234.8(6)	P21-Rh2-P24	109.8(2)
Rh2-P24	227.7(6)	P22-Rh2-P23	94.4(2)
P21-C201	190(2)	P22-Rh2-P24	120.2(2)
P21-C207	188(2)	P23-Rh2-P24	94.1(2)
		Rh2-P21-C201	117.8(6)
		Rh2-P21-C207	119.6(7)
		C201-P21-C207	98.9(9)

Abb. 2. Ansicht der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **12b**

oxidativen Addition von H_2 , die primär eine Dihydrido(phosphido)rhodium(III)-Spezies ergeben müßte, sowie in der vom basischen Phosphido-Liganden unterstützten heterolytischen Spaltung des H_2 -Moleküls. Nach dem Ergebnis einer am Modell-Komplex $(H_3P)_3RhPH_2$ durchgeführten Orbitalanalyse ist die oxidative H_2 -Addition aber als der wahrscheinlichere einleitende Schritt anzusehen (s. u.).

EHT-Rechnungen am Modell-Komplex $(H_3P)_3RhPH_2$

Um näheren Aufschluß darüber zu erhalten, inwieweit die Annahme von $Rh=P$ -Bindungsanteilen für **1a** und **1b** berechtigt ist, wurde an einer Modell-Verbindung $(H_3P)_3Rh-PH_2$ mit eingeebnetter Umgebung des Phosphid-P-Atoms mittels einer EHT-Rechnung zunächst geprüft, ob eine Barriere der gehinderten Rotation um die H_2P-Rh -Achse festzustellen ist. Bezeichnenderweise findet man am Modell, daß das Rotamer I, in dem die H_2P -Ebene senkrecht zur $(H_3P)_3Rh$ -Ebene steht, um 101 kJ/mol oberhalb des Konformers II mit coplanar angeordneten H_2P - und $(H_3P)_3Rh$ -Ebenen liegt.



Eine Pyramidalisierung am Phosphid-P-Atom führte zu einer Destabilisierung des Systems. Allerdings war der Energieanstieg über weite Abwinkelungsbereiche sehr gering, so daß für reale Komplexe wie **1a** und **1b** durch sterische und/oder elektronische Einflüsse durchaus auch pyramidale Phosphido-Liganden erwartet werden können.

Zur Deutung des Energieunterschieds zwischen I und II wurden für die beiden rotameren Modelle Fragment-Orbitalanalysen durchgeführt⁵⁶⁾, wobei eine Fragmentierung der Moleküle in $(H_3P)_3Rh^+$ - und H_2P^- -Einheiten sinnvoll erschien (Abb. 3). Die dominierenden Wechselwirkungen des Phosphid-Anions mit dem Zentralatom rühren von den besetzten H_2P - σ - und $-\pi$ -Funktionen her. Die σ -Bindung zum Metall ist in beiden konformer Anordnungen durch destabilisierende $4e$ -Wechselwirkungen mit dem $(H_3P)_3Rh$ - σ -Gerüst charakterisiert; allerdings werden diese überkompensiert durch die stabilisierende Zumischung des $(H_3P)_3Rh^+$ -LUMO, dessen Symmetrieverhalten dem der LUMO-Funktionen trigonal-planarer d^8-L_3M -Systeme⁵⁷⁾ entspricht. Das besetzte H_2P - π -Orbital erfährt in beiden Rotameren ebenfalls eine $4e$ -Abstoßung durch nichtbindende d -Funktionen des Rhodiums, wobei aber nur für das coplanare Konformer II eine Stabilisierung der antibindenden Kombination dieser Wechselwirkung durch Zumischung von $Rh-p_z$ -Charakter möglich ist. Dieser Beitrag ist der dominierende Effekt, der die Rotationsbarriere bestimmt. Die Analyse zeigt demnach, daß in Komplexen wie **1a** und **1b** erhebliche $Rh(p)-P(p)$ - π -Anteile aufgebaut werden können, die bislang in dieser Form nicht festgestellt wurden.

Aus dem MO-Schema nach Abb. 3 läßt sich weiterhin ableiten, daß ein H_2 -Angriff auf **1a,b** wie in Gl. 4 bei Annahme einer LUMO-kontrollierten Reaktion unter oxidativer Addition an das Rh-Zentrum erfolgen sollte: selbst wenn man *beide* Konformere I und II als mögliche Modelle für **1a,b** in Betracht zieht, gelangt man stets zu dem Ergebnis, daß wegen der stark überwiegenden $Rh-p_z$ -Anteile an den LUMOs von I und II ein sich näherndes H_2 -Molekül primär nur mit dem Rhodium-Atom in Wechselwirkung treten kann.

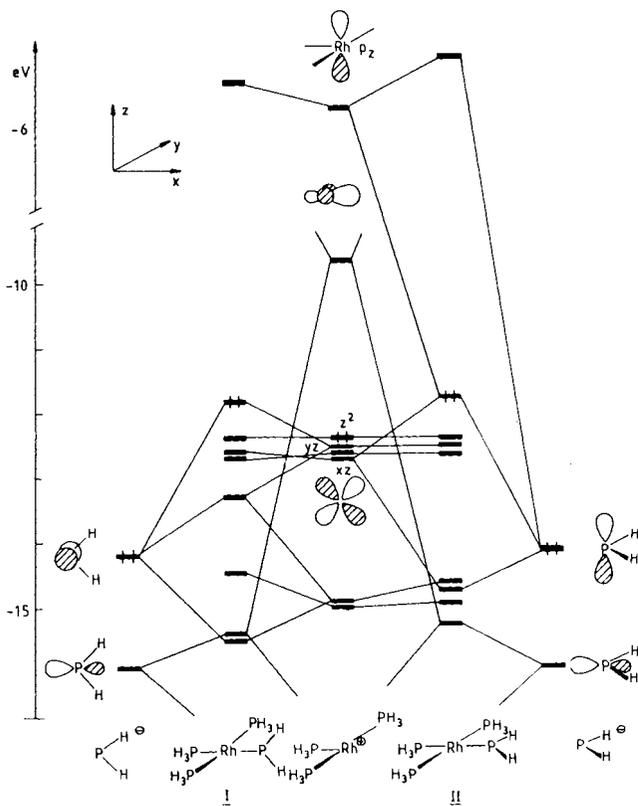


Abb. 3. Orbital-Wechselwirkungen zwischen den Fragmenten $\text{H}_2\text{P}^\ominus$ und $(\text{H}_3\text{P})_3\text{Rh}^\oplus$ bei senkrechter (links) und coplanarer (rechts) Orientierung im Molekül $(\text{H}_3\text{P})_3\text{RhPH}_2$

Für die finanzielle Unterstützung der Arbeit sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie herzlich gedankt. Den Firmen Hoechst AG, Werk Knapsack, und Degussa, Ndl. Wolfgang, gilt unser Dank für großzügige Chemikalienspenden. Den Herren Prof. Dr. W. Malisch und Prof. Dr. W. W. du Mont danken wir für die Mitteilung bislang unveröffentlichter Ergebnisse (vgl. Lit.^{21b,43,44}).

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutzgas durchgeführt. Die Lösemittel waren trocken und luftfrei. — IR-Spektren: Gitterspektrometer (Perkin-Elmer 577, 325 und 225). — NMR-Spektren: Bruker AM 360 (360.13 MHz bei ^1H , 145.79 MHz bei ^{31}P und 90.56 MHz bei ^{13}C). ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen relativ zum Signal des jeweils benutzten Lösemittels [bezogen auf $\delta(\text{TMS}) = 0.0$]; H_3PO_4 externer Standard für ^{31}P -NMR. Positive δ -Werte zeigen Tieffeld-Verschiebungen an. Die Spektren von **11** wurden temperaturabhängig aufgenommen (Abb. 1); ansonsten wurde bei üblicher Probenkopftemperatur (ca. 35°C) gemessen. Die Darstellung von $(\text{bupp}_2\text{ph}_4)\text{RhCl}$ erfolgte wie in Lit.¹⁸ beschrieben.

tert-Butylbis(3-diphenylphosphinopropyl)phosphan(diphenylphosphido)rhodium(I) (**1a**): Zu einer kräftig gerührten gelben Suspension von 2.72 g (4.0 mmol) $(\text{bupp}_2\text{ph}_4)\text{RhCl}$ in 25 ml Et_2O wurde unter Kühlung mit Trockeneis eine Lösung von 2.31 g (12.0 mmol) LiPPh_2 ⁵⁸ in 50 ml des gleichen Lösemittels getropft. Anschließend wurde die sich oberhalb -20°C dunkel färbende Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. erwärmt und noch 16 h gerührt. Nach Filtrieren wurde auf ca. 15 ml eingengt. Durch vorsichtige

Zugabe von Hexan (50 ml) ließ sich **1a** als rostrotes Pulver fallen, das abgesaugt und i. Vak. getrocknet wurde. Ausb. 2.72 g (82%).

$\text{C}_{46}\text{H}_{51}\text{P}_4\text{Rh}$ (830.7) Ber. C 66.51 H 6.19 Gef. C 66.3 H 6.1

tert-Butylbis(3-diphenylphosphinopropyl)phosphan(dicyclohexylphosphido)rhodium(I) (**1b**): Eine gerührte Suspension von 2.72 g (4.0 mmol) $(\text{bupp}_2\text{ph}_4)\text{RhCl}$ in 25 ml Diethylether wurde unter Eiskühlung mit 2.45 g (12.0 mmol) LiPCy_2 ⁵⁸ versetzt. Nach ca. 12stdg. Rühren und allmählichem Erwärmen auf Raumtemp. war die anfangs gelbe Lösung nun rotbraun. Das Lösemittel wurde dann im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand mit 50 ml Toluol digeriert. Die filtrierte Toluol-Lösung wurde erneut zur Trockene eingengt und der daraufhin erhaltene Rückstand mit Hexan (80 ml) verrührt. Aus dem Extrakt wurden nach Filtration durch Abziehen des Lösemittels und Trocknen i. Vak. 2.93 g (87%) **1b** als rotviolett Pulver isoliert.

$\text{C}_{46}\text{H}_{63}\text{P}_4\text{Rh}$ (842.8) Ber. C 65.56 H 7.53 Gef. C 65.3 H 7.5

Umsetzung von **1a** und **1b** mit MeCl zu *tert*-Butylbis(3-diphenylphosphinopropyl)phosphan(chloro)rhodium(I) (**2**): Über eine Lösung von 1.66 g (2.0 mmol) **1a** in 60 ml Toluol wurde bei Raumtemp. ein schwacher Strom getrockneten Methylchlorids geleitet. Dabei hellte sich die Reaktionsmischung augenblicklich auf, und es wurde ein gelber Niederschlag abgeschieden, der sich aber (auch bei Unterbrechung der Gaszufuhr) alsbald wieder auflöste. Nach Einengen auf 15 ml wurden durch Fällen mit Hexan 1.01 g (74%) des gelben Produktes **2** erhalten, das durch ^{31}P -NMR-spektroskopischen Vergleich mit einem nach Lit.¹⁸ dargestellten Präparat identifiziert wurde. — Aus 1.69 g (2.0 mmol) **1b** und MeCl wurden auf gleichem Wege 1.06 g (78%) **2** erhalten. — Versuche, den zu Reaktionsbeginn gebildeten Niederschlag $\langle[(\text{bupp}_2\text{ph}_4)\text{Rh}(\text{MePR}_2)]\text{-Cl}(\text{?})\rangle$ zu isolieren, führten nicht zum Erfolg.

tert-Butylbis(3-diphenylphosphinopropyl)phosphan(iodo)rhodium(I) (**3**): Die Verbindung bildete sich beim Zutropfen von 1.0 mmol Methyljodid (als verdünnte Lösung in Toluol) zu einer mit Eis/Kochsalz gekühlten Lösung von 1.66 g (2.0 mmol) **1a** in 30 ml Toluol augenblicklich und wurde nach Konzentrieren des Reaktionsgemischs auf ca. 10 ml als oranges Pulver (1.28 g, 83%) gefällt. — Aus 0.84 g (1.0 mmol) **1b** und MeI wurden bei gleicher Versuchsdurchführung 0.63 g (82%) des Komplexes **3** erhalten.

$\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{IP}_3\text{Rh}$ (772.4) Ber. C 52.87 H 5.35 Gef. C 52.8 H 5.4

tert-Butylbis(3-diphenylphosphinopropyl)phosphan[dichloro(hydrido)rhodium(III)] (**4**): Aus **1a, b**: Unter starkem Rühren wurde über eine Lösung von 0.58 g (0.7 mmol) **1a** in 20 ml Toluol ein schwacher Strom trockenen Chlorwasserstoffs geleitet, wobei **4** als blaßgelber Niederschlag ausfiel, der abgesaugt, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde. Ausb. 0.47 g (94%). — Die Einwirkung von HCl -Gas auf eine Lösung von 1.69 g (2.0 mmol) **1b** in 50 ml Toluol lieferte 1.32 g (92%) des Produkts. — Aus $(\text{bupp}_2\text{ph}_4)\text{RhCl}$ (**2**): Beim Rühren einer Lösung von 0.68 g (1.0 mmol) **2** in 60 ml Toluol unter einer Atmosphäre von Chlorwasserstoff bildeten sich 0.70 g (98%) **4** als nahezu farblos Niederschlag.

$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{P}_3\text{Rh}$ (717.4) Ber. C 56.92 H 5.90 Gef. C 56.9 H 5.8

tert-Butylbis(3-diphenylphosphinopropyl)phosphan(diphenylphosphan)rhodium(I)-tetrafluoroborat (**5a**): Eine kräftig gerührte Lösung von 1.66 g (2.0 mmol) **1a** in 30 ml THF wurde unter Kühlung mit Trockeneis mit einem geringen Überschuß einer ca. 59proz. etherischen Lösung von Tetrafluoroborsäure versetzt, wobei die ursprünglich dunkle Lösung gelb wurde. Durch Fällen mit Hexan

wurde **5a** als 1:1-Addukt mit $[\text{Et}_2\text{OH}][\text{BF}_4]$ in einer Ausb. von 1.27 g (59%) erhalten.

$\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{BF}_4\text{P}_4\text{Rh} \times \text{C}_4\text{H}_{11}\text{BF}_4\text{O}$ (1080.5) Ber. C 55.58 H 5.88
Gef. C 55.3 H 5.4

tert-Butylbis(3-diphenylphosphinopropyl)phosphan(dicyclohexylphosphan)rhodium(I)-tetrafluoroborat (5b): Entsprechend **5a** aus 1.69 g (2.0 mmol) **1b** und einem geringen Überschuß an HBF_4 (in Ether); Ausb. 1.36 g **5b** $\times [\text{Et}_2\text{OH}][\text{BF}_4]$ (62%).

$\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{BF}_4\text{P}_4\text{Rh} \times \text{C}_4\text{H}_{11}\text{BF}_4\text{O}$ (1092.6) Ber. C 54.97 H 6.92
Gef. C 55.2 H 6.5

tert-Butylbis(3-diphenylphosphinopropyl)phosphan(methyldiphenylphosphan)rhodium(I)-fluorosulfat (6a): In Analogie zu der für **5a** gegebenen Vorschrift aus 1.66 g (2.0 mmol) **1a** und MeOSO_2F in geringem Überschuß; Ausb. 1.29 g **6a** $\times 0.5 \text{ MeOSO}_2\text{F}$ (64%).

$\text{C}_{47}\text{H}_{54}\text{FO}_3\text{P}_4\text{RhS} \times 0.5 \text{ CH}_3\text{FO}_2\text{S}$ (1001.9) Ber. C 56.95 H 5.58
Gef. C 56.4 H 5.5

tert-Butylbis(3-diphenylphosphinopropyl)phosphan(dicyclohexylmethylphosphan)rhodium(I)-fluorosulfat (6b): Wie **5a** aus **1b** (1.69 g, 2.0 mmol) und MeOSO_2F (geringer Überschuß); Ausb. 1.07 g **6b** $\times 0.5 \text{ MeOSO}_2\text{F}$ (53%).

$\text{C}_{47}\text{H}_{66}\text{FO}_3\text{P}_4\text{RhS} \times 0.5 \text{ CH}_3\text{FO}_2\text{S}$ (1014.0) Ber. C 56.27 H 6.71
Gef. C 56.0 H 6.4

(*Bortrifluorid*) *tert-butylbis(3-diphenylphosphinopropyl)phosphan(diphenylphosphido)rhodium(I) (7a)*: Zu einer gerührten und mit Trockeneis gekühlten Lösung von 1.66 g (2.0 mmol) **1a** in 50 ml THF wurde die äquimolare Menge F_3BOEt_2 (BF_3 -Gehalt ca. 50%) getropft. Nach langsamem Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemp. wurde das Produkt durch Zugabe von Hexan als gelbes Pulver gefällt. Ausb. (nach Waschen mit Hexan und Trocknen i. Vak.) 1.35 g (75%).

$\text{C}_{46}\text{H}_{51}\text{BF}_3\text{P}_4\text{Rh}$ (898.5) Ber. C 61.49 H 5.72 Gef. C 61.1 H 5.5

(*Bortrifluorid*) *tert-butylbis(3-diphenylphosphinopropyl)phosphan(dicyclohexylphosphido)rhodium(I) (7b)*: Gemäß der für **7a** gegebenen Vorschrift aus 1.69 g (2.0 mmol) **1b** und F_3BOEt_2 (2.0 mmol) in einer Ausb. von 1.37 g (75%).

$\text{C}_{46}\text{H}_{63}\text{BF}_3\text{P}_4\text{Rh}$ (910.6) Ber. C 60.67 H 6.97 Gef. C 59.8 H 6.8

tert-Butylbis(3-diphenylphosphinopropyl)phosphan(dicyclohexylphosphido(triphenylbor)rhodium(I) (8): Eine Lösung von 1.69 g (2.0 mmol) **1b** und 0.97 g (4.0 mmol) BPh_3 in 30 ml Toluol wurde 4 h bei Raumtemp. gerührt und danach auf ca. 10 ml eingeeengt. Auf Zugabe von 200 ml Hexan fielen 1.37 g (63%) **8** als gelbes Pulver, das mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde.

$\text{C}_{64}\text{H}_{78}\text{BP}_4\text{Rh}$ (1084.9) Ber. C 70.84 H 7.26 Gef. C 70.0 H 7.5

tert-Butylbis(3-diphenylphosphinopropyl)phosphan(diphenylphosphinomethyl-C,P)rhodium(I) (9): Eine Lösung von 0.83 g (1.0 mmol) **1a** in 30 ml Diethylether wurde unter Kühlung mit Trockeneis mit 3.5 ml einer 0.8 M Lösung von Diazomethan (2.8 mmol) im gleichen Solvens versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. wurden durch vorsichtiges Zutropfen von Hexan 0.62 g (73%) des gelben Komplexes **9** gefällt, mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. — Die Verbindung wurde auch auf folgendem Wege erhalten: Eine Lösung von 1.36 g (2.0 mmol) $(\text{bupp}_2\text{ph}_4)\text{RhCl}$ und 0.62 g (3.0 mmol) $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2^{59}$ in 50 ml THF wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in 50 ml Toluol gelöst und die nach Filtration erhaltene Lösung auf ca. 15 ml eingeeengt. Durch Zugabe von Hexan ließ sich **9** in einer Ausb. von 1.32 g (78%) fällen.

$\text{C}_{47}\text{H}_{53}\text{P}_4\text{Rh}$ (844.7) Ber. C 66.83 H 6.32 Gef. C 66.4 H 6.3

tert-Butyl(3-diphenylphosphinopropyl)(3-diphenylthiophosphinoyl)phosphan-P,P'(dicyclohexyldithiophosphinato)rhodium(I) (10): Eine Lösung von 1.69 g (2.0 mmol) **1b** in 30 ml Toluol wurde unter Kühlung mit Eis/Kochsalz mit 0.08 g (2.5 mmol) Schwefel 2 h kräftig gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde auf ca. 5 ml eingeeengt und über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wurde nochmals auf etwa die Hälfte seines Volumens eingedampft und mit Hexan versetzt. Dabei fielen 0.16 g (9%) **10** als gelbes Pulver, das abgesaugt, mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde.

$\text{C}_{46}\text{H}_{63}\text{P}_4\text{RhS}_3$ (939.0) Ber. C 58.84 H 6.76 Gef. C 59.2 H 6.8

tert-Butylbis(3-diphenylphosphinopropyl)phosphan-P,P'(dicyclohexyltellurophosphinito-P,Te)rhodium(I) (11): Eine Lösung von 1.69 g (2.0 mmol) **1b** in 30 ml Toluol wurde mit 0.26 g (2.0 mmol) gepulvertem Tellur 12 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde bis auf ein Restvolumen von ca. 3 ml eingeeengt. Durch Zutropfen von Hexan ließen sich 1.71 g (88%) des gelben Komplexes **11** fällen. Zur Reinigung wurde gründlich mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

$\text{C}_{46}\text{H}_{63}\text{P}_4\text{RhTe}$ (970.4) Ber. C 56.94 H 6.54 P 12.77 Te 13.15
Gef. C 56.9 H 6.5 P 12.7 Te 13.0

tert-Butylbis(3-diphenylphosphinopropyl)phosphan[diphenylphosphan(hydrido)rhodium(I) (12a): Über eine Lösung von 1.66 g (2.0 mmol) **1a** in 50 ml Toluol wurde ein leichter Wasserstoff-Strom geleitet. Die sich augenblicklich aufhellende Reaktionsmischung wurde noch 10–15 min unter H_2 gerührt, dann auf etwa 5 ml eingeeengt und mit Hexan versetzt. Auf diese Weise wurden 1.50 g (90%) **12a** als gelbes Pulver erhalten, das mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde.

$\text{C}_{46}\text{H}_{53}\text{P}_4\text{Rh}$ (832.7) Ber. C 66.35 H 6.41 Gef. C 66.3 H 6.4

tert-Butylbis(3-diphenylphosphinopropyl)phosphan[dicyclohexylphosphan(hydrido)rhodium(I) (12b): Wie **12a** aus 1.69 g (2.0 mmol) **1b** und Wasserstoff in einer Ausbeute von 1.55 g (92%).

$\text{C}_{46}\text{H}_{65}\text{P}_4\text{Rh}$ (844.8) Ber. C 65.40 H 7.75 Gef. C 65.2 H 7.7

*Röntgenstrukturanalyse von 12b*⁶⁰: Die kristallographischen Messungen wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer des Typs Syntex P₂ bei 20°C unter Verwendung von Mo-K_α-Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.07 \text{ pm}$) durchgeführt. Zur Auswertung standen die Programmsysteme SHELX-76⁶¹, PARST-7⁶² und SCHAKAL⁶³ zur Verfügung. Die ungefähren Abmessungen des aus der Mutterlauge der vorstehenden Präparation gewachsenen Einkristalls von **12b** ($\text{C}_{46}\text{H}_{65}\text{P}_4\text{Rh}$, 844.8) betragen $0.3 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$. Er kristallisierte in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 1104.0(3)$, $b = 1108.3(3)$, $c = 3720.3(8) \text{ pm}$, $\alpha = 88.89(2)$, $\beta = 85.06(2)$, $\gamma = 74.49(2)^\circ$, $V = 4370(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.284 \text{ g cm}^{-3}$ und $\mu = 4.99 \text{ cm}^{-1}$. Es wurden 13965 Intensitäten im $\Theta/2\Theta$ -Scan bis zu $2\Theta_{\text{max}} = 43^\circ$ gesammelt. Der benutzte Datensatz umfaßte 10077 unabhängige Reflexe mit 5310 signifikanten Strukturparametern [$F_o > 4\sigma(F_o)$]. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Struktur wurde durch Patterson- und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Das erhaltene Strukturmodell wurde nach Vollmatrix-LSQ-Methoden mit anisotropen thermischen Parametern für die Rh-, P- und Alkyl-C-Atome sowie mit isotropen Temperaturfaktoren für die Phenyl-C-Atome verfeinert. Die Phenyl-Ringe wurden dabei als starre Gruppen (C—C: 139.5 pm) behandelt. Die H-Atome blieben unberücksichtigt. Für 583 Parameter konvergierte die Verfeinerung bei $R = 0.1018$ und $R_w = 0.1100$ (Gewichtssetzung: $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.001(F_o)^2$; maximale Restelektroendichte $1.27 \text{ e}/10^6 \text{ pm}^3$ im Abstand von 116 pm von Atom Rh2. Tab. 3 enthält die endgültigen Koordinaten und Temperaturfaktoren.

Tab. 3. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $U_{\text{äq}}^{\text{a)}}$ von 12b

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$
Rh1	0.39316(17)	0.22846(16)	0.11504(5)	0.042(2)
P11	0.4075(6)	0.0220(5)	0.1013(2)	0.048(5)
P12	0.5541(6)	0.3221(5)	0.1062(2)	0.046(5)
P13	0.2879(6)	0.3340(5)	0.0673(2)	0.051(5)
P14	0.2306(6)	0.3126(6)	0.1569(2)	0.054(5)
C101	0.2530(21)	-0.0213(18)	0.1008(7)	0.068(8)
C102	0.1992(20)	-0.0454(20)	0.1397(6)	0.069(8)
C103	0.0638(22)	-0.0611(24)	0.1373(8)	0.101(8)
C104	0.0715(23)	-0.1688(26)	0.1118(10)	0.125(8)
C105	0.1294(21)	-0.1518(21)	0.0731(7)	0.071(8)
C106	0.2630(20)	-0.1367(21)	0.0766(7)	0.069(8)
C107	0.5124(19)	-0.1150(16)	0.1275(6)	0.054(8)
C108	0.5038(22)	-0.0834(19)	0.1671(6)	0.064(8)
C109	0.5911(23)	-0.2022(21)	0.1853(7)	0.088(8)
C110	0.7257(25)	-0.2281(24)	0.1705(8)	0.113(8)
C111	0.7315(21)	-0.2590(20)	0.1292(8)	0.079(8)
C112	0.6459(22)	-0.1412(21)	0.1072(8)	0.089(8)
C113	0.6470(10)	0.3249(10)	0.1452(3)	0.052(4)
C114	0.7100(10)	0.2084(10)	0.1585(3)	0.065(4)
C115	0.7710(10)	0.2011(10)	0.1905(3)	0.064(4)
C116	0.7690(10)	0.3103(10)	0.2085(3)	0.059(4)
C117	0.7060(10)	0.4267(10)	0.1952(3)	0.067(4)
C118	0.6450(10)	0.4340(10)	0.1636(3)	0.061(4)
C119	0.6900(10)	0.2637(10)	0.0720(3)	0.053(4)
C120	0.7184(10)	0.1371(10)	0.0629(3)	0.066(4)
C121	0.8204(10)	0.0853(10)	0.0381(3)	0.076(4)
C122	0.8939(10)	0.1600(10)	0.0224(3)	0.063(4)
C123	0.8655(10)	0.2866(10)	0.0315(3)	0.063(4)
C124	0.7635(10)	0.3384(10)	0.0563(3)	0.053(4)
C125	0.5049(19)	0.4907(18)	0.0953(6)	0.056(8)
C126	0.4389(20)	0.5103(17)	0.0576(6)	0.056(8)
C127	0.2998(21)	0.4962(17)	0.0625(6)	0.054(8)
C128	0.3240(21)	0.2672(21)	0.0193(6)	0.065(8)
C129	0.2622(21)	0.1599(19)	0.0139(6)	0.074(8)
C130	0.4657(22)	0.2217(20)	0.0106(7)	0.079(8)
C131	0.2676(25)	0.3740(22)	-0.0090(7)	0.096(8)
C132	0.1124(20)	0.3647(20)	0.0719(7)	0.069(8)
C133	0.0507(21)	0.4304(21)	0.1086(8)	0.078(8)
C134	0.0709(20)	0.3371(21)	0.1406(6)	0.068(8)
C135	0.2198(12)	0.4626(10)	0.1798(3)	0.058(4)
C136	0.3325(12)	0.4811(10)	0.1898(3)	0.062(4)
C137	0.3321(12)	0.5920(10)	0.2070(3)	0.081(4)
C138	0.2191(12)	0.6844(10)	0.2142(3)	0.073(4)
C139	0.1065(12)	0.6659(10)	0.2042(3)	0.077(4)
C140	0.1068(12)	0.5550(10)	0.1870(3)	0.057(4)
C141	0.2161(11)	0.2208(9)	0.1977(3)	0.040(4)
C142	0.1071(11)	0.1822(9)	0.2077(3)	0.058(4)
C143	0.1028(11)	0.1064(9)	0.2376(3)	0.067(4)
C144	0.2076(11)	0.0670(9)	0.2576(3)	0.066(4)
C145	0.3167(11)	0.1045(9)	0.2476(3)	0.069(4)
C146	0.3209(11)	0.1814(9)	0.2176(3)	0.059(4)
Rh2	0.66591(16)	0.18905(15)	0.39274(4)	0.031(2)
P21	0.6559(5)	-0.0160(5)	0.4033(2)	0.037(5)
P22	0.4943(5)	0.3574(5)	0.4025(1)	0.035(5)
P23	0.7783(5)	0.2482(5)	0.4370(2)	0.035(5)
P24	0.8161(5)	0.1922(5)	0.3470(2)	0.041(5)
C201	0.7936(19)	-0.1475(16)	0.3842(6)	0.049(8)
C202	0.9079(19)	-0.1490(18)	0.4069(6)	0.057(8)
C203	1.0270(19)	-0.2479(19)	0.3891(6)	0.054(8)
C204	1.0044(19)	-0.3803(18)	0.3890(6)	0.055(8)
C205	0.8910(21)	-0.3729(17)	0.3674(6)	0.055(8)
C206	0.7700(21)	-0.2766(17)	0.3845(6)	0.062(8)
C207	0.5233(19)	-0.0699(19)	0.3866(7)	0.063(8)
C208	0.5246(18)	-0.0644(18)	0.3469(5)	0.052(8)
C209	0.4186(21)	-0.1226(23)	0.3329(7)	0.081(8)
C210	0.2888(21)	-0.0604(22)	0.3530(7)	0.081(8)
C211	0.2904(21)	-0.0606(21)	0.3931(9)	0.098(8)
C212	0.3962(19)	-0.0030(19)	0.4069(6)	0.055(8)
C213	0.3958(9)	0.4118(10)	0.3637(3)	0.037(4)
C214	0.3456(9)	0.3247(10)	0.3480(3)	0.037(4)
C215	0.2725(9)	0.3592(10)	0.3188(3)	0.063(4)
C216	0.2496(9)	0.4808(10)	0.3053(3)	0.073(4)
C217	0.2999(9)	0.5679(10)	0.3210(3)	0.061(4)
C218	0.3730(9)	0.5334(10)	0.3502(3)	0.053(4)
C219	0.3651(10)	0.3504(9)	0.4376(3)	0.043(4)
C220	0.3860(10)	0.2481(9)	0.4609(3)	0.051(4)
C221	0.2938(10)	0.2400(9)	0.4883(3)	0.050(4)
C222	0.1808(10)	0.3342(9)	0.4923(3)	0.056(4)
C223	0.1599(10)	0.4364(9)	0.4690(3)	0.051(4)
C224	0.2521(10)	0.4445(9)	0.4416(3)	0.051(4)
C225	0.5213(19)	0.5085(16)	0.4157(5)	0.046(8)
C226	0.5977(19)	0.4953(18)	0.4484(7)	0.062(8)
C227	0.7409(19)	0.4223(17)	0.4423(6)	0.053(8)
C228	0.7764(18)	0.1940(18)	0.4871(5)	0.048(8)
C229	0.8048(25)	0.0485(18)	0.4856(6)	0.082(8)
C230	0.6499(22)	0.2501(26)	0.5046(7)	0.096(8)
C231	0.8815(22)	0.2255(22)	0.5054(7)	0.083(8)
C232	0.9496(19)	0.2164(19)	0.4268(5)	0.051(8)
C233	0.9947(19)	0.2514(18)	0.3869(5)	0.052(8)
C234	0.9808(19)	0.1569(18)	0.3590(7)	0.060(8)
C235	0.8063(11)	0.3337(9)	0.3188(3)	0.036(4)
C236	0.6904(11)	0.4233(9)	0.3185(3)	0.063(4)
C237	0.6805(11)	0.5321(9)	0.2982(3)	0.066(4)
C238	0.7866(11)	0.5314(9)	0.2782(3)	0.068(4)
C239	0.9025(11)	0.4619(9)	0.2786(3)	0.070(4)
C240	0.9124(11)	0.3530(9)	0.2989(3)	0.053(4)
C241	0.8256(10)	0.0796(9)	0.3102(3)	0.037(4)
C242	0.9257(10)	-0.0282(9)	0.3057(3)	0.050(4)
C243	0.9239(10)	-0.1177(9)	0.2800(3)	0.061(4)
C244	0.8221(10)	-0.0994(9)	0.2589(3)	0.076(4)
C245	0.7221(10)	0.0084(9)	0.2634(3)	0.071(4)
C246	0.7238(10)	0.0979(9)	0.2891(3)	0.051(4)

CAS-Registry-Nummern

1a: 116025-84-4 / 1b: 116025-85-5 / 2: 107197-98-8 / 3: 116025-86-6 / 4: 116025-87-7 / 5a: 116025-89-9 / 5b: 116025-91-3 / 6a: 116025-93-5 / 6b: 116025-95-7 / 7a: 116025-96-8 / 7b: 116025-97-9 / 8: 116025-98-0 / syn-9: 116025-99-1 / anti-9: 116126-25-1 / 10 (R = Cy, E = S): 116026-00-7 / 11: 116026-01-8 / 12a (R = Ph): 116026-02-9 / 12b (R = Cy): 116026-03-0 / (H₃P)₃RhPH₂: 116026-04-1 / Ph₂PH: 829-85-6 / Cy₂PH: 829-84-5 / MeCl: 74-87-3 / MeI: 74-88-4 / MeOSO₂F: 421-20-5 / CH₂N₂: 334-88-3 / S: 7704-34-9 / bupp₂ph₄: 107164-43-2 / Te: 13494-80-9 / H₂: 1333-74-0

- 1) XXVIII. Mitteilung: L. Dahlenburg, K.-M. Frosin, *Chem. Ber.* **121** (1988) 865.
- 2) E. A. V. Ebsworth, R. O. Gould, N. McManus, N. J. Pilkington, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 2561.
- 3) L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1193.
- 4) D. S. Bohle, T. C. Jones, C. E. F. Richard, W. R. Roper, *Organometallics* **5** (1986) 1612.
- 5) R. T. Baker, P. J. Krusic, T. H. Tulip, J. C. Calabrese, S. S. Wreford, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6763.
- 6) K. Jörg, W. Malisch, W. Reich, A. Meyer, U. Schubert, *Angew. Chem.* **98** (1986) 103; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 92.
- 7) Wegen weiterer Beispiele von Phosphido-Komplexen mit M=P-Doppelbindungsanteilen vgl. die in Lit.⁴⁾ gegebene Übersicht sowie: C. A. McAuliffe in *Comprehensive Coordination Chemistry* (G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Hrsg.), Bd. 2, S. 1052, Pergamon, Oxford 1987.
- 8) R. G. Pearson, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 4878.
- 9) K. Mahmoud, A. J. Rest, M. Luksza, K. Jörg, W. Malisch, *Organometallics* **3** (1984) 501.
- 10) W. Malisch, H. Rössner, K. Keller, R. Janta, *J. Organomet. Chem.* **133** (1977) C21.
- 11) W. Malisch, R. Maisch, I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. Organomet. Chem.* **220** (1981) C1.
- 12) W. Malisch, R. Janta, *Angew. Chem.* **90** (1978) 221; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 211.
- 13) M. Luksza, K. Fiederling, U. Wanka, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **236** (1982) C1.
- 14) M. Luksza, S. Himmel, W. Malisch, *Angew. Chem.* **95** (1983) 418; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 416.
- 15) W. Malisch, M. Kuhn, W. Albert, H. Rößner, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3318.
- 16) E. Groß, C. Burschka, W. Malisch, *Chem. Ber.* **119** (1986) 378.
- 17) P. E. Kreter and D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 319.
- 18) M. Antberg, L. Dahlenburg, N. Höck, C. Prengel, *Phosphorus Sulfur* **26** (1986) 143.
- 19) R. G. Hayter, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 3046. — ^{19b)} Die entsprechende Ni-Verbindung, (Ph₂PH)₂Ni(PPh₂), war bereits vorher synthetisiert worden: K. Issleib, E. Wenschuh, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **305** (1969) 15.
- 20) ^{20a)} Erst während der Abfassung des Manuskripts dieser Arbeit berichtete Fryzuk über die gelungene Synthese zweier (gleichfalls Chelat-stabilisierter!) 16e-Phosphidoiridium(III)-Komplexe, die er in Form von [(Ph₂PCH₂SiMe₂)₂N](Me)Ir(PR₂) (R = Phenyl, m-Tolyl) aus [(Ph₂PCH₂SiMe₂)₂N](Me)IrI und den entsprechenden Lithiumdiorganylphosphiden erhielt^{20b)}. — ^{20b)} M. D. Fryzuk, K. Bhangu, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 961.
- 21) ^{21a)} R. Weinand, H. Werner, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2055. — ^{21b)} Das mit den von Roper⁴⁾ und Werner^{21a)} formulierten Os=PR₂-Intermediaten isovalenzelektronische Fe-Derivat Cp(OC)Fe=P(C₆H₄Me₃-2,4,6)₂ wurde inzwischen durch Dehydrobromierung von Cp(OC)Fe(Br)-PH(C₆H₄Me₃-2,4,6)₂ synthetisiert: M. Märkl, W. Malisch, Publikation in Vorbereitung.
- 22) W. Angerer, W. S. Sheldrick, W. Malisch, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1261.
- 23) S. M. Rocklage, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H.-J. Wasserman, *Organometallics* **1** (1982) 1332.
- 24) R. T. Baker, J. F. Whitney, S. S. Wreford, *Organometallics* **2** (1983) 1049.
- 25) D. M. Riddick, B. D. Santarsiero, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4670.
- 26) E. Groß, K. Jörg, F. Fiederling, A. Göttlein, W. Malisch, R. Boese, *Angew. Chem.* **96** (1984) 705; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 738.
- 27) Simulationsprogramm PANIC (Bruker-Software).

^{a)} $U_{\text{äq}} = (U_{11} + U_{22} + U_{33})/3$.

- ²⁸⁾ Zum negativen Vorzeichen von $^1J(\text{RhP})$ vgl. z.B.: E. M. Hyde, J. D. Kennedy, B. L. Shaw, W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1571.
- ²⁹⁾ Bezüglich der relativen Vorzeichen von *cis*- $^2J(\text{PP})$ (negativ) und *trans*- $^2J(\text{PP})$ (positiv) siehe u.a.: ^{29a)} J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* **9** (1972/1973) 1. — ^{29b)} R. J. Goodfellow, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1676. — ^{29c)} M. V. Baker, L. D. Field, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 2010.
- ³⁰⁾ J. L. Peterson, T. E. Nappier, Jr., D. W. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 8195.
- ³¹⁾ J. A. Tiethof, J. L. Peterson, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 1365.
- ³²⁾ G. G. Christoph, P. Blum, W.-C. Liu, A. Elia, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 894.
- ³³⁾ T. E. Nappier, Jr., D. W. Meek, R. M. Kirchner und J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4194.
- ³⁴⁾ P. G. Eller, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 142.
- ³⁵⁾ R. R. Blum, D. W. Meek, *Inorg. Chim. Acta* **24** (1977) L75.
- ³⁶⁾ Für Beispiele aus der neueren Übergangsmetallchemie vgl. etwa Lit.²⁶⁾ sowie: ^{36a)} W. A. Herrmann, C. Bauer, J. Weichmann, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1271. — ^{36b)} J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **340** (1988) 161. Übersichten: ^{36c)} W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 319. — ^{36d)} F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **96** (1984) 85; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 89. — ^{36e)} W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **98** (1986) 57; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 56. — ^{36f)} M. A. Gallop, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* **25** (1986) 121.
- ³⁷⁾ V. V. Mainz, R. A. Andersen, *Organometallics* **3** (1984) 675 und dort zitierte Literatur.
- ³⁸⁾ Eine ganz ähnliche *syn,anti*-Diastereomerie, die durch die Orientierung der Phenyl-Gruppe des Chelatliganden von *mer,cis*-[PhP(CH₂CH₂CH₂PCy₂)₂]H₂Ir(NCMe)⁺ („zu MeCN hin“ oder „von MeCN weg“) bedingt ist, wurde bereits früher von anderer Seite beschrieben: C. Yang, S. M. Socol, D. J. Kountz, D. W. Meek, R. Glaser, *Inorg. Chim. Acta* **114** (1986) 119.
- ³⁹⁾ H. Keck, A. Kruse, W. Kuchen, J. Mathow, H. Wunderlich, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 1373 und dort zitierte Literatur.
- ⁴⁰⁾ M. C. Cornock, T. A. Stephenson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 501.
- ⁴¹⁾ M. T. Pinillos, M. P. Jarunta, D. Carmona, L. A. Oro, M. C. Apreda, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *J. Organomet. Chem.* **345** (1988) C13.
- ⁴²⁾ ^{42a)} D. M. Roundhill, R. P. Sperline, W. B. Beaulieu, *Coord. Chem. Rev.* **26** (1978) 263. — ^{42b)} B. Walther, *Coord. Chem. Rev.* **60** (1984) 67.
- ⁴³⁾ W.-W. du Mont, R. Hensel, unveröffentlichte Ergebnisse; R. Hensel, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **1987**.
- ⁴⁴⁾ W. Reich, M. Märkl, W. S. Sheldrick, W. Malisch, Publikation in Vorbereitung.
- ⁴⁵⁾ W. A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmidt, H. Pfisterer, M. Ziegler, *Angew. Chem.* **95** (1983) 331; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 314; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 363.
- ⁴⁶⁾ W. Paul, H. Werner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 333; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 316; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 396.
- ⁴⁷⁾ C. E. L. Headford, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **244** (1983) C53.
- ⁴⁸⁾ A. F. Hill, W. R. Roper, J. M. Waters, A. H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5939.
- ⁴⁹⁾ M. DiVaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Angew. Chem.* **99** (1987) 955; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 916 und dort zitierte Literatur.
- ⁵⁰⁾ W.-W. du Mont, T. Severengiz, B. Meyer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1025; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 983.
- ⁵¹⁾ D. H. M. W. Thewissen, *J. Organomet. Chem.* **192** (1980) 115.
- ⁵²⁾ K. D. Tau R. J. Uriarte, R. J. Mazaneo, D. W. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6614.
- ⁵³⁾ S. J. LaPlaca, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr.* **18** (1965) 511.
- ⁵⁴⁾ R. W. Baker, P. Pauling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 1495.
- ⁵⁵⁾ Bercaw berichtete über die Hydrogenolyse von Hf-PR₂-Bindungen, die unter Freisetzung des sekundären Phosphans zur Bildung von Hf-H-Derivaten führt²⁵⁾.
- ⁵⁶⁾ ^{56a)} R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1397. — ^{56b)} J. H. Ammeter, H. B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3686. — Verwendete Parameter: C,H: Standard; P(3s): H_{ii} = -18.6 eV, ζ = 1.6; P(3p): H_{ii} = -14.0 eV, ζ = 1.6; Rh(4d): H_{ii} = -12.5 eV, ζ_1 = 4.29, ζ_2 = 1.97, C₁ = 0.5807, C₂ = 0.5686; Rh-P-Abstände: 250, 240, 235 pm.
- ⁵⁷⁾ T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3801.
- ⁵⁸⁾ K. Issleib, H. Tzschach, *Chem. Ber.* **92** (1959) 1118.
- ⁵⁹⁾ D. L. Peterson, H. R. Hays, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 1939.
- ⁶⁰⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53057, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ⁶¹⁾ G. M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- ⁶²⁾ M. Nardelli, PARST-7, *System of Fortran Routines for Calculating Molecular Structure Parameters from Results of Crystal Structure Analyses*, Parma 1984.
- ⁶³⁾ E. Keller, SCHAKAL, *Fortran-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Freiburg 1981.

[147/88]