

Oligophosphan-Liganden, XXIX<sup>1)</sup>

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

Lutz Dahlenburg<sup>\*a</sup>, Nils Höck<sup>a</sup> und Heinz Berke<sup>\*1b</sup>Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg<sup>a</sup>,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (FRG)Fakultät für Chemie der Universität Konstanz<sup>b</sup>,  
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  $(bupp_2ph_4)Rh(CH_2)_3PPh_2$  (**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  $(Et_3P)_2(OC)Cl_2Ir-PCl_2$ <sup>2)</sup>,  $(C_5Me_5)(OC)_2Fe-PPh_2$ <sup>3)</sup> oder  $(Ph_3P)_2(OC)_2(Cl)Os-P(H)Ph$ <sup>4)</sup>, 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  $\pi$ -Kom-

Oligophosphane Ligands, XXIX<sup>1)</sup>. — 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  $(bupp_2ph_4)Rh(CH_2)_3PPh_2$  (**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  $Mo(=PCy_2)_4$ <sup>5)</sup> ( $Cy = cyclo-C_6H_{11}$ ) oder  $Cp(OC)_2W=P(tBu)$ <sup>6)</sup>, eine am Phosphor eingegebnete  $M=PR_2$ -Geometrie<sup>7)</sup>.

Da wirksame  $\pi$ -Donoren kraft ihrer Fähigkeit, Elektronenlücken von Metall/Ligand-Fragmenten zu schließen, nun aber auch Dissoziationsprozesse anderer am Zentralatom haftender Liganden sehr erleichtern<sup>8)</sup>, 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  $Cp(OC)_2M-ER_2$  ( $E = P, As$ ,

\*1) Neue Anschrift: Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurer Straße 190, CH-8057 Zürich.

Sb)<sup>9)</sup> lagern dann entweder Lewis-Basen wie N<sub>2</sub><sup>9)</sup>, PR<sub>3</sub><sup>10,11)</sup>, P(OR)<sub>3</sub><sup>12)</sup> oder RNC<sup>13)</sup> wieder an oder gehen (bei Abwesenheit geeigneter Donoren) in die 18e-Doppelbindungsspezies Cp(OC)<sub>2</sub>M=ER<sub>2</sub><sup>9,14)</sup> über. Eine häufig noch zu beobachtende Folgereaktion besteht in der Aggregation der 16e-Teilchen zu R<sub>2</sub>E-verbrückten zwei- oder mehrkernigen Komplexen<sup>11,15,16)</sup>.

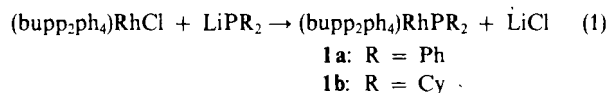
Ligand-Dissoziation und nachfolgende Fragment-Aggregation werden auch beobachtet, wenn man planare d<sup>8</sup>-Komplexe des Vaska-Typs mit Alkalimetallphosphiden derivatisiert: (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(OC)IrCl etwa reagiert mit LiPPh<sub>2</sub> unter Freisetzung von PPh<sub>3</sub> zur Ph<sub>2</sub>P-verbrückten Zweikern-Verbindung (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(OC)<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sup>17)</sup>. 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 R<sub>2</sub>P-Gruppierungen in terminaler Funktion zu stabilisieren, besteht in der Einbindung des Zentralteilchens in ein dissoziationsinertes Trisphosphan-Chelatsystem wie z.B. (tBu)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>18)</sup> [(tBu)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> = bupp<sub>2</sub>ph<sub>4</sub>]. Diese Strategie nutzten wir zur Darstellung der Rhodium-Komplexe (bupp<sub>2</sub>ph<sub>4</sub>)RhPPh<sub>2</sub> (**1a**) und (bupp<sub>2</sub>ph<sub>4</sub>)RhPCy<sub>2</sub> (**1b**), die wir synthetisierten, um an ihnen das Konkurrieren zweier eng benachbarter basischer Zentren [Rh(I) und R<sub>2</sub>P<sup>⊖</sup>] 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 (H<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhPH<sub>2</sub> als Modell der Verbindungen **1a** und **1b**.

Abgesehen von dem bereits 1962 beschriebenen Palladium-Derivat (Ph<sub>2</sub>PH)<sub>2</sub>Pd(PPh<sub>2</sub>)<sup>19a)</sup> wurden Koordinationsverbindungen, die die elektronischen Voraussetzungen für die Ausbildung einer Platinmetall–Phosphor-Bindung mit partiellem Doppelbindungscharakter bieten, bisher<sup>20)</sup> nur als kurzlebige Reaktionszwischenstufen formuliert: So beobachtete Roper bei der Umsetzung von (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(OC)<sub>2</sub>(Cl)Os–P(H)Ph mit NaOMe die Bildung des Osmium(0)-Derivats (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(OC)<sub>2</sub>Os[PH(OMe)Ph] und postulierte für den Reaktionsweg ein aus dem Phosphido-Osmium(II)-Edukt durch Chlorid-Dissoziation gebildetes kationisches Doppelbindungs-Intermediat, „(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(OC)<sub>2</sub>Os=P<sup>⊖</sup>(H)Ph“<sup>4)</sup>. Eine dazu analoge Os=PR<sub>2</sub>-Spezies, „(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(I)Os=PMe<sub>2</sub>“, diskutierte Werner als mögliches Zwischenprodukt der unter dem Einfluß von KO(tBu)/MeOH erfolgenden Umwandlung von (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)I<sub>2</sub>Os(HPM<sub>2</sub>) in (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)H(I)Os(MeOPMe<sub>2</sub>)<sup>21a)</sup> (vgl. hierzu auch Lit.<sup>19b,21b)</sup>).

### Phosphido-Komplexe (bupp<sub>2</sub>ph<sub>4</sub>)RhPR<sub>2</sub> (R = Ph, Cy)

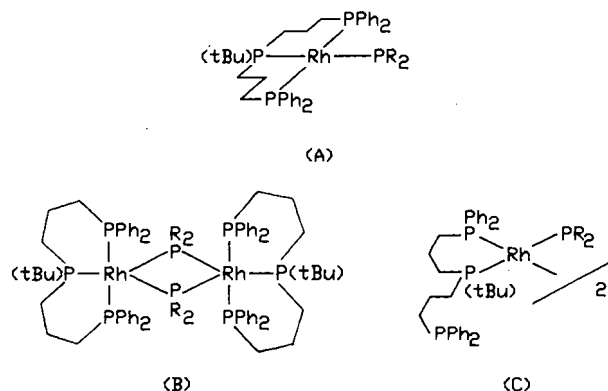
Zur Darstellung von (bupp<sub>2</sub>ph<sub>4</sub>)RhPPh<sub>2</sub> (**1a**) und (bupp<sub>2</sub>ph<sub>4</sub>)RhPCy<sub>2</sub> (**1b**) setzten wir den Chloro-Komplex (bupp<sub>2</sub>ph<sub>4</sub>)RhCl<sup>18)</sup> mit einem jeweils dreifachen molaren Überschuß der Lithiumphosphide LiPPh<sub>2</sub> und LiPCy<sub>2</sub> 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 Ph<sub>2</sub>P-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 R<sub>2</sub>P-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 <sup>31</sup>P-NMR-Spektren eindeutig zu lösen: Diese zeigten den allein mit der Gegenwart einkerniger Moleküle des Typs A zu vereinbarenden A<sub>2</sub>BMX-Habitus (X = <sup>103</sup>Rh). Derivate mit R<sub>2</sub>P-Brücken hätten sehr viel komplexere Aufspaltungen, etwa A<sub>2</sub>A'<sub>2</sub>BB'MM'XX' (Typ B) oder AA'BB'MM'XX' (Typ C), hervorrufen müssen. Die in Tab. 1 zusammengestellten Parameter lassen für den <sup>31</sup>P-Kern des Ph<sub>2</sub>P-Liganden von **1a** mit δ = 26.2 einen Verschiebungswert erkennen, der noch in den Resonanzbereich von Diphenylphosphido-Komplexen mit sp<sup>3</sup>-P-Atom fällt. So beobachteten Weber und Malisch das Ph<sub>2</sub>P-Signal des Eisen-Komplexes (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(OC)<sub>2</sub>FePPh<sub>2</sub> bei δ ≈ 40<sup>3,22)</sup>, während für die Molybdän- und Wolfram-Derivate Cp(OC)<sub>2</sub>(L)MPPPh<sub>2</sub> (L = CO, PMe<sub>3</sub>) <sup>31</sup>P-Verschiebungen zwischen –63 und –32 ppm gefunden wurden<sup>11)</sup>. Relativ zur Resonanz des sekundären Phosphans HPPPh<sub>2</sub> (δ = –41) sind die Signallagen Diphenyl-substituierter „Metallophosphane“ also allenfalls nach mäßig tiefem Feld verschoben. Demgegenüber werden Phosphido-Komplexe mit M=PR<sub>2</sub>-Bindungen durch <sup>31</sup>P-Resonanzen charakterisiert, die bezüglich der Signale der sekundären Phosphane HPR<sub>2</sub> drastische Tieffeld-Verschiebungen von etwa 200–400 ppm<sup>23–25)</sup> aufweisen. Eine solche Situation liegt auch beim Cy<sub>2</sub>P-Derivat **1b** vor, bei dem die Resonanzfre-

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

Nr.	$\delta(\text{P}_A)$	$\delta(\text{P}_B)$	$\delta(\text{P}_M)$	$\nu(\text{RhP}_A)$	$\nu(\text{RhP}_B)$	$\nu(\text{RhP}_M)$	$\nu(\text{P}_A\text{P}_B)$	$\nu(\text{P}_A\text{P}_M)$	$\nu(\text{P}_B\text{P}_M)$
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 <sup>b)</sup>	11.1	32.2		-95.9	-116.2			-33.5	
5a <sup>c)</sup>	14.9	7.2	8.0	-130.1	-125.3	-127.9	-48.8	-43.3	251.8
5b <sup>c)</sup>	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 <sup>d)</sup>	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

<sup>a)</sup> 1a, b–4, 8, 9 in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; 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 Spektren<sup>27)</sup>; Wahl der relativen Vorzeichen von  $J(\text{RhP})$  und  $J(\text{PP})$  in Anlehnung an die Literatur<sup>28,29)</sup>;  $\text{P}_A$ : terminale  $\text{Ph}_2\text{P}$ -Substituenten von  $(t\text{Bu})\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ ,  $\text{P}_B$ : Brücken-P-Atom des Chelatphosphans;  $\text{P}_M$ : 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. – <sup>b)</sup> IR (KBr):  $\nu = 2122 \text{ cm}^{-1}$  (RhH);  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -16.1$  [dq,  $J(\text{RhH}) = 15.1$ ,  $J(\text{PH}) = 11.9 \text{ Hz}$ , RhH]; – <sup>c)</sup> IR (KBr):  $\nu = 2305 \text{ cm}^{-1}$  (PH); PH- $^1\text{H}$ -NMR-Signal von Trimethylen-Resonanzen überlagert. – <sup>d)</sup> Vgl. Text;  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.6$  (m,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ).

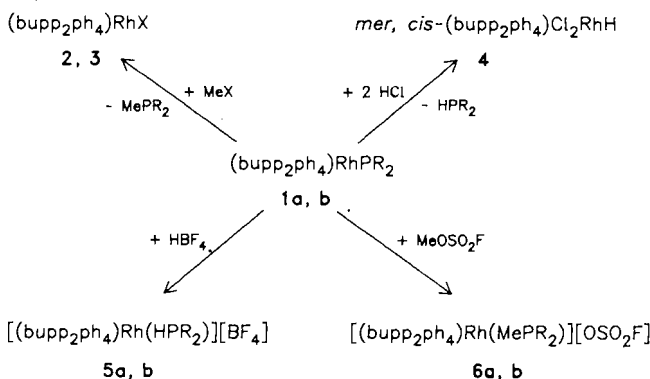
quenz des Phosphido-P-Atoms ( $\delta = 185.8$ ) gegenüber der von  $\text{HPCy}_2$  ( $\delta = -29.1$ ) um ca. 215 ppm verschieden ist. Der ausgeprägten Verschiebung dieses Signals nach erniedrigtem Feld parallel läuft eine deutliche Erhöhung der Kopplungskonstante  $J(\text{RhPR}_2)$  von 92.5 Hz 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  $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}=\text{PR}_2$  [ $J(\text{WP}) = 5–50 \text{ Hz}$ ] einerseits<sup>11,26)</sup> und  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}=\text{PR}_2$  [ $J(\text{WP}) = 550–850 \text{ Hz}$ ] andererseits<sup>6,26)</sup> findet; gleichwohl sehen wir in den an 1b beobachteten  $^{31}\text{P}$ -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  $^{31}\text{P}$ -Daten von 1a andeutende Minderung des  $\pi$ -Beitrags zur Rh– $\text{PR}_2$ -Bindung dieses Komplexes könnte ihre Ursache in Wechselwirkungen des einsamen P-Elektronenpaares mit den  $\pi^*$ -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)<sup>30,31)</sup>. 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,  $\text{PMe}_3$ )<sup>11)</sup>,  $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FePPh}_2$ <sup>22)</sup> und  $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{OC})_2(\text{Cl})\text{OsP}(\text{H})\text{Ph}$ <sup>4)</sup> 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)



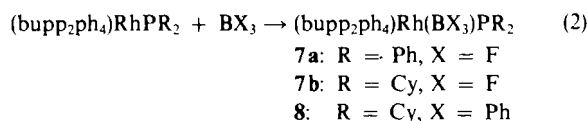
Im einzelnen erbrachten die Umsetzungen folgende Ergebnisse: Mit Chlorwasserstoff wurde unter Eliminierung von Diphenyl- bzw. Dicyclohexylphosphan der Chloro-Komplex 2 gebildet, der in einer nachgeschalteten oxidativen Addition das HCl-Addukt 4 lieferte; auf unabhängigem Wege wurde 4 auch aus reinem 2 und HCl erhalten. Methylchlorid und -iodid reagierten mit 1a und 1b unter Verdrängung der Methylphosphane  $\text{MePPh}_2$  und  $\text{MePCy}_2$  (NMR-Nachweis) zu den Halogeno-Rhodium(I)-Derivaten 2 und 3. Bei Einsatz von Protonierungs- und Alkylierungsreagenzien mit nur schwach koordinierendem Säurerest ( $\text{HBF}_4/\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{MeOSO}_2\text{F}$ ) 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- $\text{MeOSO}_2\text{F}$  kristallisierten.

Die spektroskopischen Daten von 2–6 sind in Tab. 1 enthalten. Für den Rhodium(III)-Komplex 4 belegen die  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -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  $^1\text{H}$ -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  $J(\text{RhPPh}) = 113.2 \text{ Hz}$  und  $J(\text{RhPPh}_2) = 137.9 \text{ Hz}$  gemessen wurden<sup>32)</sup>. 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 Hz<sup>31</sup>, 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  $\text{MeOSO}_2\text{F}$ -Addukte von **5a,b** und **6a,b** keine Bedeutung zukommt.

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

Die Zugabe von  $\text{F}_3\text{BOEt}_2$  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  $\text{BPh}_3$ -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 wurde<sup>33</sup>. Die Bildung P-B-verknüpfter „Metallophosphan“- $\text{BX}_3$ -Additionsprodukte, die z. B. aus den Reaktionen der 18e-Phosphido-Komplexe  $(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{OC})\text{Cl}_2\text{IrP}(\text{Cl})_2$ <sup>21</sup> und  $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FePPh}_2$ <sup>22</sup> mit Boranen  $\text{BX}_3$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$ ) erhalten wurden, hätte sich <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch nämlich an einer Aufspaltung der an Bor gebundenen P-Kerne in breite 1:1:1-Quartetts zu erkennen geben müssen. Die <sup>31</sup>P-Signale von **7a,b** und **8** waren aber scharf und zeigten bei den  $\text{BF}_3$ -Addukten **7a** und **7b** auch keine zusätzlichen <sup>31</sup>P, <sup>19</sup>F-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  $\text{SO}_2$ -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  $\text{SO}_2$ -Ligand<sup>34</sup> 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 werden<sup>35</sup>. Wir weisen daher auch den Additionsverbindungen **7a,b** und **8** die für die analogen  $\text{SO}_2$ -Komplexe gesicherte quadratisch-pyramidale Struktur mit dem Lewis-Säure-Liganden im Apex des Koordinationspolyeders<sup>34</sup> 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.

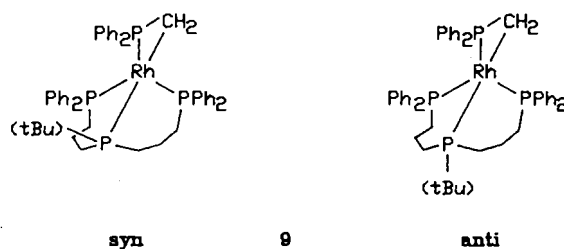
### Additionen an die Rhodium-Phosphid-Bindung

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

zierung der Bindungsordnung anzulagern<sup>36</sup>. Anhand ausgewählter Beispiele ( $\text{CH}_2$ -Übertragung aus  $\text{CH}_2\text{N}_2$  und Addition von Chalkogen-Elementliganden) haben wir auch die  $\text{Rh}-\text{P}$ -Bindungen von **1a** und **1b** auf dieses Reaktionsmuster hin überprüft.

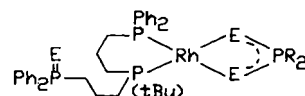
Der Komplex **1a** lagert das Methylen-Fragment von Diazomethan zwischen  $-78$  und  $+20^\circ\text{C}$  in glatter Reaktion an, wobei das metallacyclische Derivat  $(\text{bupp}_2\text{ph}_4)\text{RhCH}_2\text{PPh}_2$  (**9**) entsteht, das auf unabhängigem Wege auch aus  $(\text{bupp}_2\text{ph}_4)\text{RhCl}$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

Der Dreiring von **9** ist durch die für diese Klasse cyclometallierter Verbindungen typischen<sup>37</sup> Hochfeld-Verschiebungen seiner <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-Resonanzen charakterisiert (Tab. 1). Überraschenderweise zeigte das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zwei eng überlagerte  $\text{A}_2\text{BMX}$ -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-PPh<sub>2</sub>-Fragment hin“: *syn*, „vom Ring-PPh<sub>2</sub>-Fragment weg“: *anti*) voneinander unterscheiden<sup>38</sup>.



In Übereinstimmung mit dieser Zuordnung werden im 360-MHz-<sup>1</sup>H-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 ( $-78^\circ\text{C}$ ) unter vollständiger Lösung der Rhodium-Phosphid-Bindungen an, wobei die  $\text{R}_2\text{P}$ -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.

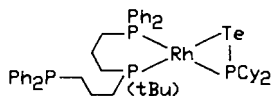


**10:** R = Cy, E = S  
(allgemein: R = Ph, Cy; E = S, Se)

Das <sup>31</sup>P-Signal des nichtkoordinierten Thiophosphinoyl-Restes von **10** erschien in  $\text{C}_6\text{D}_6$  als Singulett bei  $\delta = 42.8$ . Die koordinierten P-Funktionen des Chelatphosphans und der <sup>31</sup>P-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<sup>39,40</sup>; 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 Hz<sup>40</sup>.

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  $(C_5Me_5)[Ph_2P(S)]RhSPPh_2$  beobachtet<sup>41</sup>.

Im Gegensatz zu den Diorganylchalkogenophosphinito-Ionen  $R_2PE^{\ominus}$ , in denen  $E$  ein Sauerstoff-, Schwefel-, oder Selen-Atom darstellt<sup>42</sup>, 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 identifizieren<sup>43</sup>; auch erhielten Malisch et al. den strukturanalytisch charakterisierten Heterocyclus  $Cp(OC)_2WTeP(tBu)_2$  sowie das Eisen-Derivat  $Cp(OC)FeTeP(tBu)_2$  in einer der Darstellung von **11** entsprechenden Weise durch Addition elementaren Tellurs an die jeweiligen  $M=P$ -Komplexe<sup>44</sup>. Gut dokumentiert sind auch Verbindungen, die die mit dem  $RhTeP$ -Dreiring von **11** vergleichbaren cyclischen Strukturelemente  $MTEC$ <sup>36b,45-48</sup>,  $MTE-Te$ <sup>49</sup> und  $TePP$ <sup>50</sup> enthalten.

Die terminale Bindung des  $Cy_2PTE$ -Liganden von **11** wurde aus den <sup>31</sup>P-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 wurde<sup>37</sup>. 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  $(Ph_3P)_2RhSPPh_2$ <sup>51</sup> 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  $\sigma$ -Gerüst des Zentralmetalls weniger als die P-Atome.

Das <sup>31</sup>P-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 gemittelttes 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  $Ph_2P, RhTeP$ - 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 <sup>31</sup>P-NMR-Dynamik zu **11** korrespondierende Platin(II)-Verbindung  $Ph_2P-(CH_2)_3-[P(Ph)-(CH_2)_3-(Ph)_2P]PtMe_2$  formuliert wurde<sup>52</sup>, 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.

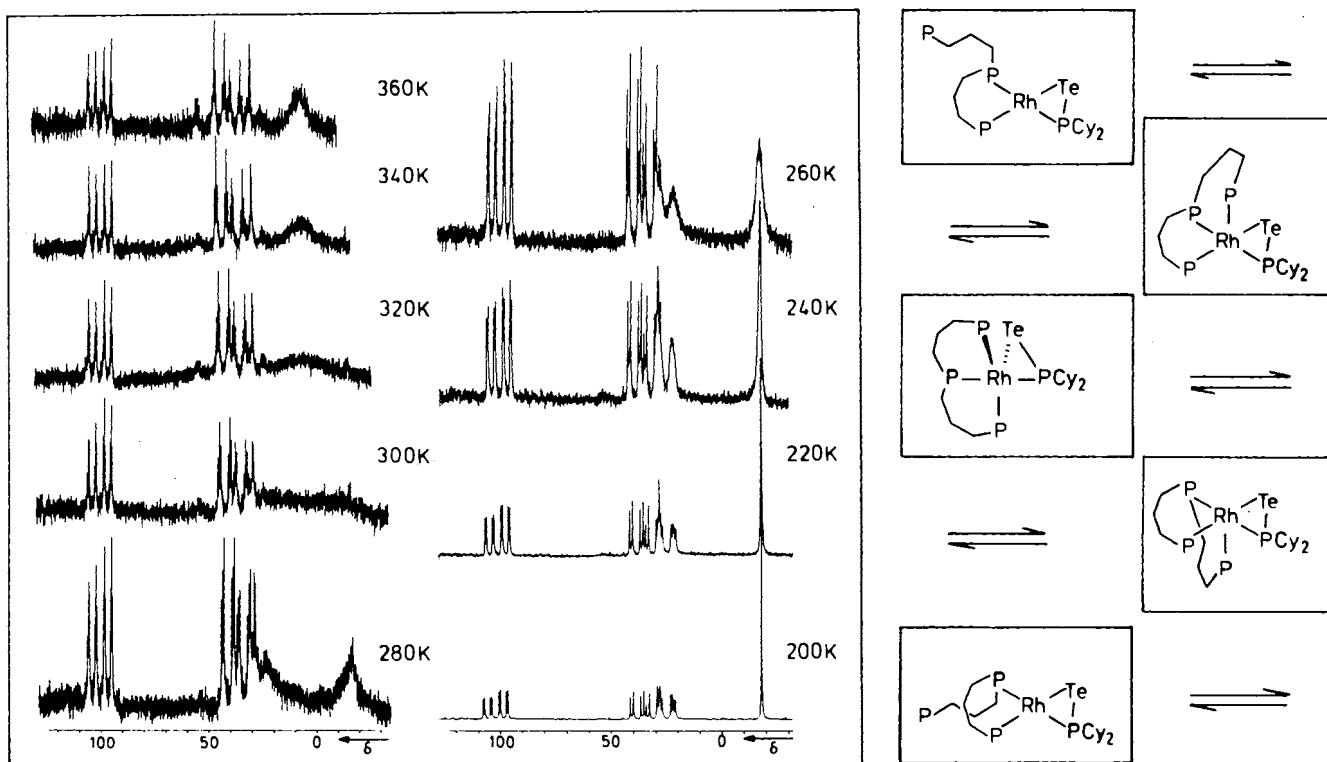
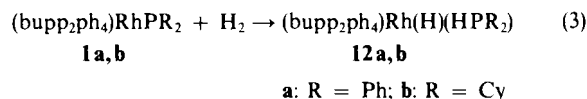


Abb. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **II** bei verschiedenen Temperaturen und zugehörige Gerüst-Umlagerungen



IR-spektroskopisch sind die so erhaltenen Hydrido-Derivate durch  $\nu(\text{PH})$ -Absorptionen bei  $2249\text{ cm}^{-1}$  (**12a**) bzw.  $2221\text{ cm}^{-1}$  (**12b**) sowie durch  $\nu(\text{RhH})$ -Wellenzahlen von jeweils  $1942\text{ cm}^{-1}$  charakterisiert. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden die RhH-Signale bei  $\delta = -10.8$  (**12a**) bzw.  $\delta = -11.5$  (**12b**) als temperaturabhängige Multipletts beobachtet, denen allerdings keine sicheren Kopplungsparameter zu entnehmen waren. Auch ließen sich die Hoch- und Tiefemperatur-Grenzspektren nicht erreichen. Es bleibt demzufolge unklar, ob die Temperaturabhängigkeit der Metall-H-Signale auf eine Wanderung des Hydrido-Liganden über stereochemisch unterschiedliche Positionen des Koordinationspolyeders oder auf eine Tautomerie im Sinne eines Gleichgewichts zwischen der Hydridorhodium(I)-Form  $(\text{bupp}_2\text{ph}_4)\text{Rh}(\text{H})(\text{HPR}_2)$  und der Dihydrido(phosphido)rhodium(III)-Struktur  $(\text{bupp}_2\text{ph}_4)\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PR}_2)$  zurückzuführen ist. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der beiden Hydrido-Komplexe waren gleichfalls wenig aussagekräftig, da sie selbst bei niedrigen Temperaturen lediglich breite Signale im Bereich  $18 < \delta < 23$  zeigten.

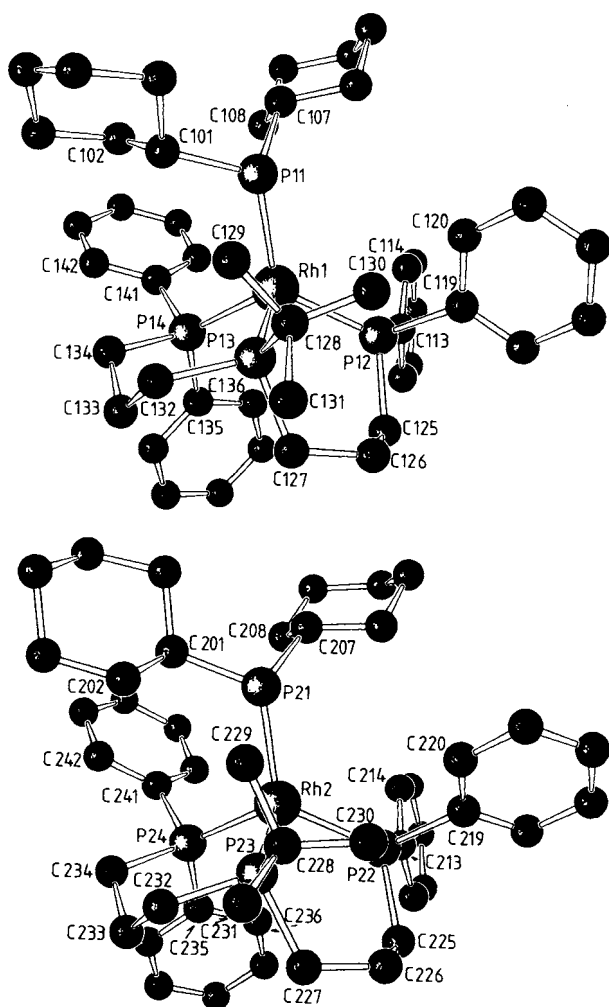
Die Geometrie des  $\text{RhP}_4$ -Gerüsts im festen Zustand ließ sich durch eine am Derivat **12b** durchgeführte Strukturanalyse ermitteln (Abb. 2, Tab. 2). Sie kann als die einer verzerrten trigonalen Bipyramide mit äquatorial gebundenem  $\text{Cy}_2\text{PH}$ -Liganden und axial/di-äquatorial fixiertem Chelatphosphan beschrieben werden. Der in der Strukturbestimmung nicht lokalisierte Hydrido-Ligand dürfte in der

Verlängerung der  $(t\text{Bu})\text{P}-\text{Rh}$ -Achse angesiedelt sein, da die  $\text{RhP}_4$ -Teilstruktur in dieser Hälfte des Koordinationspolyeders offen ist. Die axial gebundene  $(t\text{Bu})\text{P}$ -Gruppe schließt mit den äquatorial haftenden P-Atomen Winkel ein, die zwischen etwa  $93$  und  $110^\circ$  schwanken; innerhalb der Äquator-Ebene variieren die P-Rh-P-Winkel zwischen ca.  $110$  und  $125^\circ$ . Diese Werte liegen sehr viel näher bei denen der gleichfalls als trigonal-bipyramidal beschriebenen Verbindung  $(\text{Ph}_3\text{P})_3(\text{OC})\text{RhH}$  (Winkel zwischen axialem CO- und äquatorialen  $\text{PPh}_3$ -Liganden: ca.  $95-104^\circ$ ; P-Rh-P-Winkel innerhalb der äquatorialen Ebene: ca.  $116-121^\circ$ )<sup>53</sup> als bei denen des Komplexes  $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{RhH}$ . Dieser weist die für Hydrido-Derivate des Typs  $\text{L}_4\text{MH}$  häufige quasi-tetraedrische  $\text{P}_4\text{Rh}$ -Koordination mit P-Rh-P-Winkeln von  $107$  und  $111^\circ$  auf<sup>54</sup>. An ein solches Tetraeder kann sich der Chelatgriff des  $(t\text{Bu})\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3)_2$ -Liganden offenbar aber nur sehr bedingt anpassen.

Über die Hydrierung von Übergangsmetall-Phosphid-Bindungen ist bislang nur sehr wenig bekannt<sup>55</sup>. Die unlängst publizierte Anlagerung von  $\text{H}_2$  an die Iridium-Phosphid-Bindung von  $[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{N}](\text{Me})\text{Ir}(\text{PPh}_2)$ , die zu  $[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{N}](\text{Me})\text{IrH}(\text{HPPH}_2)$  führt, kann mit der  $\text{H}_2$ -Addition an **1a** und **1b** nicht direkt verglichen werden, da im Iridium-System im einleitenden Schritt zunächst die Carben-Zwischenstufe  $[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{N}](\text{H}_2\text{C}=\text{C})\text{Ir}(\text{HPPH}_2)$  durch  $\alpha$ -Wasserstoff-Abstraktion vom  $\text{CH}_3$ -Liganden gebildet wird und die eigentliche Hydrierung am Iridium-Methylen-Fragment erfolgt<sup>20b</sup>. Über den Weg, auf dem die Hydrido-Derivate **12a** und **12b** entstehen, liegt gegenwärtig keine experimentelle Kenntnis vor. Mögliche Alternativen bestehen in der

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

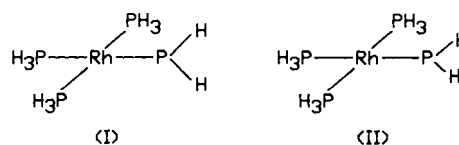
Bindung	Länge	Atome	Winkel
Rh1-P11	231.5(6)	P11-Rh1-P12	125.2(2)
Rh1-P12	228.4(6)	P11-Rh1-P13	101.8(2)
Rh1-P13	232.7(7)	P11-Rh1-P14	112.9(2)
Rh1-P14	227.8(6)	P12-Rh1-P13	93.4(2)
P11-C101	189(2)	P12-Rh1-P14	118.4(2)
P11-C107	195(2)	P13-Rh1-P14	93.4(2)
		Rh1-P11-C101	116.3(6)
		Rh1-P11-C107	121.1(7)
		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 durchgeführt<sup>56)</sup>, 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  $H_2P$ - $\sigma$ - und  $-\pi$ -Funktionen her. Die  $\sigma$ -Bindung zum Metall ist in beiden konformer Anordnungen durch destabilisierende  $4e$ -Wechselwirkungen mit dem  $(H_3P)_3Rh$ - $\sigma$ -Gerüst charakterisiert; allerdings werden diese überkompensiert durch die stabilisierende Zumischung des  $(H_3P)_3Rh^+$ -LUMO, dessen Symmetrieverhalten dem der LUMO-Funktionen trigonal-planarer  $d^8-L_3M$ -Systeme<sup>57)</sup> entspricht. Das besetzte  $H_2P$ - $\pi$ -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  $Rh(p)-P(p)$ - $\pi$ -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 überwiegenderen  $Rh-p_z$ -Anteile an den LUMOs von I und II ein sich näherndes  $H_2$ -Molekül primär nur mit dem Rhodium-Atom in Wechselwirkung treten kann.

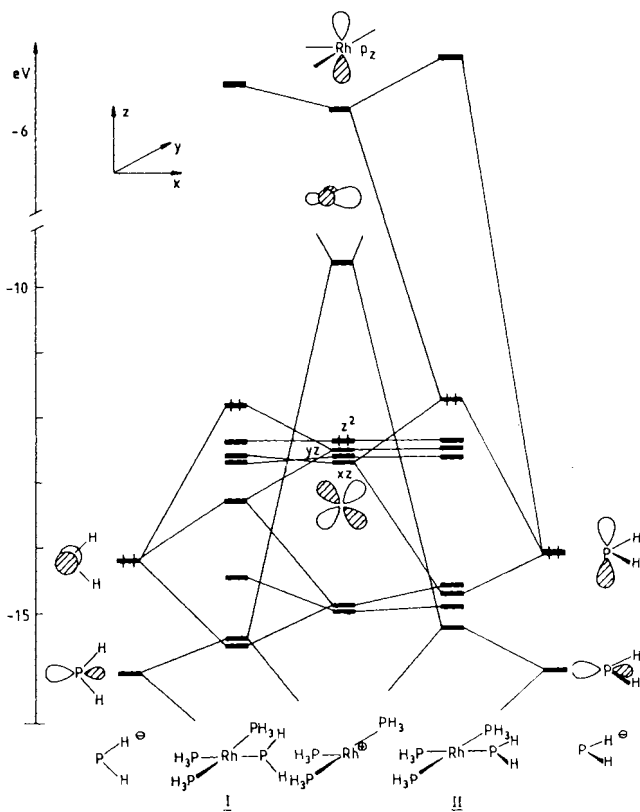


Abb. 3. Orbital-Wechselwirkungen zwischen den Fragmenten  $\text{H}_2\text{P}^\ominus$  und  $(\text{H}_3\text{P})_3\text{Rh}^\oplus$  bei senkrechter (links) und coplanarer (rechts) Orientierung im Molekül  $(\text{H}_3\text{P})_3\text{RhPH}_2$

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.<sup>21b,43,44</sup>).

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter  $\text{N}_2$ -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  $^1\text{H}$ , 145.79 MHz bei  $^{31}\text{P}$  und 90.56 MHz bei  $^{13}\text{C}$ ).  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen relativ zum Signal des jeweils benutzten Lösemittels [bezogen auf  $\delta(\text{TMS}) = 0.0$ ];  $\text{H}_3\text{PO}_4$  externer Standard für  $^{31}\text{P}$ -NMR. Positive  $\delta$ -Werte zeigen Tieffeld-Verschiebungen an. Die Spektren von **11** wurden temperaturabhängig aufgenommen (Abb. 1); ansonsten wurde bei üblicher Probenkopftemperatur (ca.  $35^\circ\text{C}$ ) gemessen. Die Darstellung von  $(\text{bupp}_2\text{ph}_4)\text{RhCl}$  erfolgte wie in Lit.<sup>18</sup> 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  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde unter Kühlung mit Trockeneis eine Lösung von 2.31 g (12.0 mmol)  $\text{LiPPh}_2$ <sup>58</sup> in 50 ml des gleichen Lösemittels getropft. Anschließend wurde die sich oberhalb  $-20^\circ\text{C}$  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 fällen, 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)  $\text{LiPCy}_2$ <sup>58</sup> 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  $\text{MeCl}$  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  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Vergleich mit einem nach Lit.<sup>18</sup> dargestellten Präparat identifiziert wurde. — Aus 1.69 g (2.0 mmol) **1b** und  $\text{MeCl}$  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  $\text{MeI}$  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  $\text{HCl}$ -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 farbloser 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)-tetrafluorborat (5b)*: Entsprechend **5a** aus 1.69 g (2.0 mmol) **1b** und einem geringen Überschuß an  $\text{HBF}_4$  (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  $\text{MeOSO}_2\text{F}$  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  $\text{MeOSO}_2\text{F}$  (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  $\text{F}_3\text{BOEt}_2$  ( $\text{BF}_3$ -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  $\text{F}_3\text{BOEt}_2$  (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)  $\text{BPh}_3$  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  $\text{H}_2$  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*<sup>60</sup>: Die kristallographischen Messungen wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer des Typs Syntex P<sub>2</sub> bei 20°C unter Verwendung von Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (Graphit-Monochromator,  $\lambda = 71.07 \text{ pm}$ ) durchgeführt. Zur Auswertung standen die Programmsysteme SHELX-76<sup>61</sup>, PARST-7<sup>62</sup> und SCHAKAL<sup>63</sup> 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  $R_w = 0.1100$  (Gewichtssatzung:  $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.001(F_o)^2$ ; 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.



- <sup>28)</sup> 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.
- <sup>29)</sup> Bezüglich der relativen Vorzeichen von *cis*- $^2J(\text{PP})$  (negativ) und *trans*- $^2J(\text{PP})$  (positiv) siehe u.a.: <sup>29a)</sup> J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* **9** (1972/1973) 1. — <sup>29b)</sup> R. J. Goodfellow, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1676. — <sup>29c)</sup> M. V. Baker, L. D. Field, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 2010.
- <sup>30)</sup> J. L. Peterson, T. E. Nappier, Jr., D. W. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 8195.
- <sup>31)</sup> J. A. Tiethof, J. L. Peterson, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 1365.
- <sup>32)</sup> G. G. Christoph, P. Blum, W.-C. Liu, A. Elia, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 894.
- <sup>33)</sup> T. E. Nappier, Jr., D. W. Meek, R. M. Kirchner und J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4194.
- <sup>34)</sup> P. G. Eller, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 142.
- <sup>35)</sup> R. R. Blum, D. W. Meek, *Inorg. Chim. Acta* **24** (1977) L75.
- <sup>36)</sup> Für Beispiele aus der neueren Übergangsmetallchemie vgl. etwa Lit.<sup>26)</sup> sowie: <sup>36a)</sup> W. A. Herrmann, C. Bauer, J. Weichmann, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1271. — <sup>36b)</sup> J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **340** (1988) 161. Übersichten: <sup>36c)</sup> W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 319. — <sup>36d)</sup> F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **96** (1984) 85; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 89. — <sup>36e)</sup> W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **98** (1986) 57; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 56. — <sup>36f)</sup> M. A. Gallop, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* **25** (1986) 121.
- <sup>37)</sup> V. V. Mainz, R. A. Andersen, *Organometallics* **3** (1984) 675 und dort zitierte Literatur.
- <sup>38)</sup> Eine ganz ähnliche *syn,anti*-Diastereomerie, die durch die Orientierung der Phenyl-Gruppe des Chelatliganden von *mer,cis*-[PhP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]H<sub>2</sub>Ir(NCMe)<sup>+</sup> („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.
- <sup>39)</sup> H. Keck, A. Kruse, W. Kuchen, J. Mathow, H. Wunderlich, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 1373 und dort zitierte Literatur.
- <sup>40)</sup> M. C. Cornock, T. A. Stephenson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 501.
- <sup>41)</sup> 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.
- <sup>42)</sup> <sup>42a)</sup> D. M. Roundhill, R. P. Sperline, W. B. Beaulieu, *Coord. Chem. Rev.* **26** (1978) 263. — <sup>42b)</sup> B. Walther, *Coord. Chem. Rev.* **60** (1984) 67.
- <sup>43)</sup> W.-W. du Mont, R. Hensel, unveröffentlichte Ergebnisse; R. Hensel, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **1987**.
- <sup>44)</sup> W. Reich, M. Märkl, W. S. Sheldrick, W. Malisch, Publikation in Vorbereitung.
- <sup>45)</sup> 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.
- <sup>46)</sup> W. Paul, H. Werner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 333; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 316; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 396.
- <sup>47)</sup> C. E. L. Headford, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **244** (1983) C53.
- <sup>48)</sup> A. F. Hill, W. R. Roper, J. M. Waters, A. H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5939.
- <sup>49)</sup> M. DiVaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Angew. Chem.* **99** (1987) 955; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 916 und dort zitierte Literatur.
- <sup>50)</sup> W.-W. du Mont, T. Severengiz, B. Meyer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1025; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 983.
- <sup>51)</sup> D. H. M. W. Thewissen, *J. Organomet. Chem.* **192** (1980) 115.
- <sup>52)</sup> K. D. Tau R. J. Uriarte, R. J. Mazaneo, D. W. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6614.
- <sup>53)</sup> S. J. LaPlaca, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr.* **18** (1965) 511.
- <sup>54)</sup> R. W. Baker, P. Pauling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 1495.
- <sup>55)</sup> Bercaw berichtete über die Hydrogenolyse von Hf-PR<sub>2</sub>-Bindungen, die unter Freisetzung des sekundären Phosphans zur Bildung von Hf-H-Derivaten führt<sup>25)</sup>.
- <sup>56)</sup> <sup>56a)</sup> R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1397. — <sup>56b)</sup> 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<sub>ii</sub> = -18.6 eV,  $\zeta$  = 1.6; P(3p): H<sub>ii</sub> = -14.0 eV,  $\zeta$  = 1.6; Rh(4d): H<sub>ii</sub> = -12.5 eV,  $\zeta_1$  = 4.29,  $\zeta_2$  = 1.97, C<sub>1</sub> = 0.5807, C<sub>2</sub> = 0.5686; Rh-P-Abstände: 250, 240, 235 pm.
- <sup>57)</sup> T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3801.
- <sup>58)</sup> K. Issleib, H. Tzschach, *Chem. Ber.* **92** (1959) 1118.
- <sup>59)</sup> D. L. Peterson, H. R. Hays, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 1939.
- <sup>60)</sup> 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.
- <sup>61)</sup> G. M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- <sup>62)</sup> M. Nardelli, PARST-7, *System of Fortran Routines for Calculating Molecular Structure Parameters from Results of Crystal Structure Analyses*, Parma 1984.
- <sup>63)</sup> E. Keller, SCHAKAL, *Fortran-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Freiburg 1981.

[147/88]