

## 117. Darstellung und Eigenschaften von $\pi$ -Cyclopentadienyl-rhodium-bis(tert.-phosphit)-Komplexen<sup>1)</sup>

von **Heinrich Neukomm** und **Helmut Werner**

(Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich)

(13. III. 74)

*Summary.* The half-sandwich type compounds  $C_5H_5Rh[P(OR)_3]_2$  ( $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5, p\text{-}CH_3C_6H_4, p\text{-}ClC_6H_4$ ) have been prepared from  $[(P(OR)_3)_2RhCl]_2$  and  $NaC_5H_5$ . The NMR. data as well as the IR. and mass spectra of the new compounds will be discussed. The preparation of  $C_5H_5Rh(CO)P(OC_2H_5)_3$  is also reported.

**1. Einleitung.** – Vor einiger Zeit hatten wir über die Synthese der  $\pi$ -Cyclopentadienyl-Kobaltkomplexe  $C_5H_5Co[P(OR)_3]_2$  berichtet [2]. Sie sind ausgehend von  $Co(C_5H_5)_2$  auf dem Wege einer Ringligandenverdrängungsreaktion [3] gemäss Gl. 1 zugänglich.

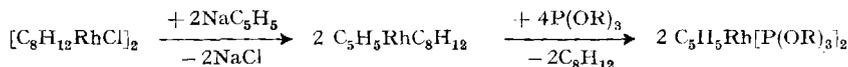


Die Reaktivität vor allem der *Trialkyl*phosphit-Verbindungen  $C_5H_5Co[P(OCH_3)_3]_2$  und  $C_5H_5Co[P(OC_2H_5)_3]_2$  erwies sich in mehrfacher Hinsicht als bemerkenswert. So entstehen z.B. bei ihrer Thermolyse neuartige Mehrkernkomplexe der Zusammensetzung  $(C_5H_5)_3Co_3[P(O)(OR)_2]_6$ , die eine «supersandwich»-ähnliche Struktur besitzen [1] [4].

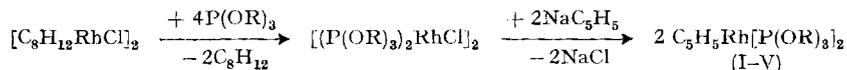
Die interessanten chemischen Eigenschaften der Kobaltverbindungen  $C_5H_5Co[P(OR)_3]_2$  veranlassten uns, auch die analogen Rhodiumkomplexe darzustellen und diese zunächst anhand ihrer spektroskopischen Daten zu charakterisieren. Im folgenden berichten wir über das Ergebnis dieser Untersuchungen.

**2. Präparative Ergebnisse.** –  $Rh(C_5H_5)_2$  ist extrem instabil und nur bei Temperaturen unterhalb  $-178^\circ$  nachweisbar [5]. Da aus diesem Grund die Darstellung der Komplexe  $C_5H_5Rh[P(OR)_3]_2$  analog zu Gl. 1 nicht möglich ist, wurden die folgenden zwei Synthesewege versucht:

*Syntheseweg A:*



*Syntheseweg B:*

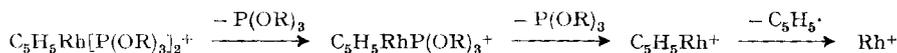


<sup>1)</sup> 16. Mitt. der Reihe «Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- $\pi$ -Komplexen»; 15. Mitt., siehe [1].

Der Syntheseweg A führte nicht zum Ziel. Sowohl in Methanol, Toluol, Dichlormethan als auch ohne Solvens reagierte  $C_5H_5RhC_8H_{12}$  nicht mit dem verwendeten tertiären Phosphit. Bei der Steigerung der Temperatur auf oberhalb  $100^\circ$  war hauptsächlich Zersetzung zu beobachten.  $C_5H_5RhC_8H_{12}$  ähnelt offenbar in seiner Reaktivität dem Bis(äthylen)-Komplex  $C_5H_5Rh(C_2H_4)_2$ , der z.B. gegenüber  $CN^-$ , CO oder  $P(C_6H_5)_3$  auch keinem Ligandenaustausch zugänglich ist [6].

Syntheseweg B erbrachte den gewünschten Erfolg.  $[C_5H_5RhCl]_2$  reagiert nicht nur mit  $P(OC_6H_5)_3$  (worüber bereits *Haines* [7] berichtet hat) sondern auch mit den anderen verwendeten Phosphiten unter Bildung von  $[(P(OR)_3)_2RhCl]_2$ . Die Weiterreaktion mit  $NaC_5H_5$  in THF zu  $C_5H_5Rh[P(OR)_3]_2$  verläuft glatt und in guten Ausbeuten. Die gelben bis orangefarbenen, zum Teil sehr niedrig schmelzenden Verbindungen [I: R =  $CH_3$ ; II: R =  $C_2H_5$ ; III: R =  $C_6H_5$ ; IV: R =  $p-CH_3C_6H_4$ ; V: R =  $p-ClC_6H_4$ ] entsprechen in ihren chemischen Eigenschaften weitgehend den analogen Kobaltkomplexen. I und II sind extrem oxydationsempfindlich, während III, IV und V kurzzeitig an Luft gehandhabt werden können. Die Darstellung von I gelingt auch ausgehend von  $C_5H_5Rh(CO)_2$  und  $P(OCH_3)_3$  [8]; bei dieser Umsetzung entsteht jedoch ebenfalls die Monocarbonylverbindung  $C_5H_5Rh(CO)P(OCH_3)_3$ .

**3. Massenspektren.** – Der Hauptzerfallsweg der Molekelionen ist hier, wie bei den Komplexen  $C_5H_5Co[P(OR)_3]_2$  [2], durch die primäre sukzessive Abspaltung der Phosphitliganden gekennzeichnet; danach findet eine Spaltung der Cyclopentadienyl-Metall-Bindung statt.



Neben dieser hauptsächlich Fragmentierung wird auch ein partieller Abbau der an das Metall gebundenen Phosphitgruppen beobachtet, wobei in jedem Fall das Ion  $[M-OR]^+$  eine beachtliche Intensität besitzt (Tab. 1). Weitere charakteristische Ionen sind für R = Alkyl diejenigen der Zusammensetzung  $C_5H_5RhPH(OR)_2^+$ ,  $C_5H_5RhPO(OR)^+$ ,  $C_5H_5RhPO_n^+$  ( $n = 1, 2$ ), und für R = Aryl diejenigen der Zusammensetzung  $C_5H_5Rh(OR)_n^+$  ( $n = 1, 2$ ) sowie  $C_5H_5RhP^+$ . Die Tatsache, dass sowohl die Art der Fragmentierung der komplex gebundenen Phosphitliganden als auch die relative Intensität der einzelnen Bruchstückionen für die homologen Kobalt- und Rhodium-Komplexe zum Teil deutlich differieren, weist nachdrücklich auf den Einfluss des Metallatoms auf den massenspektrometrischen Zerfall hin. Auf ähnliche Beispiele hat *Müller* [9] kürzlich in einer zusammenfassenden Arbeit aufmerksam gemacht.

Das Massenspektrum des Komplexes  $C_5H_5Rh[P(OC_6H_4Cl)_3]_2$  (V) ist in Tab. 2 separat aufgeführt. Da Chlor die natürlichen Isotope  $^{35}Cl$  und  $^{37}Cl$  mit einer relativen Häufigkeit von 75,53 und 24,47% besitzt, wird für alle Verbindungen mit mehr als einem Chloratom ein ganz charakteristisches Intensitätsverhältnis der Isotopenpeke beobachtet. Für V (wo die Anzahl eher seltene Zahl von 6 Chloratomen pro Molekel vorliegt) wäre für das Molekelion theoretisch ein Pik aus 7 Linien zu erwarten, deren Intensitäten sich wie 3:6:5:2:0,5:0,05:0,00055 verhalten sollten [10]. Fig. 1 zeigt, dass das gefundene Intensitätsverhältnis mit dem theoretisch geforderten Wert recht gut übereinstimmt.

Tabelle 1. *Massenspektren der Komplexe*  $C_5H_5Rh[P(OR)_3]_2$  (Elektronenenergie: 70 eV)

Ion	R = CH <sub>3</sub>		R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		R = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	
	m/e	I <sub>r</sub>	m/e	I <sub>r</sub>	m/e	I <sub>r</sub>	m/e	I <sub>r</sub>
M <sup>+</sup>	416	100	500	100	788	44,3	872	27
[M – OR] <sup>+</sup>	385	10	455	13	695	3,8	765	3,6
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Rh[P(OR) <sub>3</sub> ]P(O)(OR) <sub>2</sub> <sup>+</sup>			426	4,6				
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> RhP(OR) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	292	33	334	41	478	100	520	100
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> RhP(OH)(OR) <sub>2</sub> <sup>+</sup>			306	8,5				
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> RhPH(OR) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	262	8,4	290	10,7				
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> RhPO <sub>2</sub> (OR) <sup>+</sup>			276	18				
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> RhP(OH)(OR) <sup>+</sup>	247	2,2						
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> RhPO(OR) <sup>+</sup>			260	13,5				
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> RhP(OR) <sup>+</sup>	230	2						
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> RhPO <sub>2</sub> <sup>+</sup>			231	14				
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> RhPO <sup>+</sup>	215	1,3						
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Rh(OR) <sub>2</sub> <sup>+</sup>							382	2
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> RhOR <sup>+</sup>					261	53	275	43,5
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> RhR <sup>+</sup>							259	18
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> RhP <sup>+</sup>					199	6,3		
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Rh <sup>+</sup>	168	26	168	56	168	31,6	168	13
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Rh <sup>+</sup>			142	5	142	3,2		
Rh <sup>+</sup>	103	3,1	103	3,7	103	0,1	103	0,1

M<sup>+</sup> = Molekkelion C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh[P(OR)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup>; I<sub>r</sub> = relative Intensität.

Tabelle 2. *Massenspektrum von*  $C_5H_5Rh[P(OC_6H_4Cl)_3]_2$  (Elektronenenergie: 70 eV)

Ion	m/e	I <sub>r</sub>	Intensitätsverhältnis der Isotopenpeike
M <sup>+</sup>	992, 994, 996, 998, 1000, 1002	5	3:6:5:2:0,5:0,05
(M – OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sup>+</sup>	865, 867, 869, 871	0,8	1,8:3,1:2:0,6
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> RhP(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	580, 582, 584	70	3,1:3:1
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> RhP(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	453, 455	1	3:2
P(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	412, 414, 416	7	3,1:3:1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Rh(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sup>+</sup>	295, 297	40	3:1
P(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	285, 287, 289	70	3:2:0,3
(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	222, 224, 226	4	3:2:0,3
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sup>+</sup>	187, 189	20	3:1
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Rh <sup>+</sup>	168	82	
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Rh <sup>+</sup>	141	35	
HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sup>+</sup>	128, 130	37	3:1
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sup>+</sup>	111, 113	100	3:1
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	65	29	

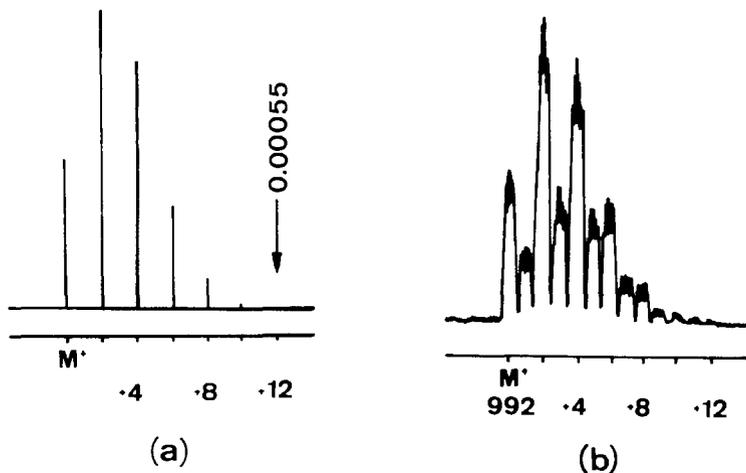


Fig. 1. (a) Theoretisch zu erwartende Isotopenverteilung für den Molekelpik  $M^+$  einer Molekel, die 6 Chloratome enthält. (b) Experimentell gefundene Aufspaltung des Molekelpiks  $M^+$  von V ( $M = 992$ )

**4. NMR.-Spektren.** – Die  $^1\text{H}$ -NMR.-Daten der Komplexe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$  (I–V) sowie diejenigen der zu Vergleichszwecken dargestellten Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  (VI) sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die chemische Verschiebung des Signals der Cyclopentadienylprotonen von I–V ist erwartungsgemäss von der Art des Phosphits abhängig. Das im Vergleich zu den Triarylphosphiten grössere  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptorverhältnis der Trialkylphosphite kommt in der Lage des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signals bei deutlich tieferen Feldern zum Ausdruck. Ein ähnlicher Unterschied (und zwar von  $\Delta\delta(\text{C}_5\text{H}_5) \sim 0.6$  ppm für  $\text{R} = \text{Alkyl}$  und  $\text{R} = \text{Aryl}$ ) wird auch bei den Komplexen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$  [2] und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OR})_3)_2]^+$  [11] gefunden.

Das Aufspaltungsmuster des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonensignals ist für die Verbindungen I–V praktisch identisch. Das bei üblichen Messbedingungen zu beobachtende Triplet geht bei einer Spreizung um den Faktor 10 in ein Multipllett über, das aus 6 Linien im ungefähren Intensitätsverhältnis 2:3:4:4:3:2 besteht. Die naheliegende Vermutung, dass diese Aufspaltung auf Kopplungen der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen mit zwei  $^{31}\text{P}$ -

Tabelle 3.  $^1\text{H}$ -NMR.-Daten der Komplexe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$  (I–V) und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  (VI) (chemische Verschiebung  $\delta$  in ppm, Kopplungskonstanten  $J$  in Hz, TMS als interner Standard)<sup>a)</sup>

Kom- plex	Solvens	$\text{C}_5\text{H}_5$			$-\text{CH}_3$		$-\text{CH}_2-$			Phenylprotonen
		$\delta$	$J_{\text{PH}}$	$J_{\text{RH}}$	$\delta$	$J_{\text{HH}}$	$\delta$	$J_{\text{HH}}$	$J_{\text{PH}}$	$\delta$
I	$\text{C}_6\text{D}_6$	5,32	1,2	0,6	3,4					
II	$\text{C}_6\text{D}_6$	5,45	1,2	0,6	1,19 <i>t</i>	6,9	3,97	6,9	4,2	
III	$\text{CD}_3\text{COCD}_3$	4,45	1,2	0,6						7,0 <i>m</i>
IV	$\text{CCl}_4$	4,21	1,2	0,6	2,3 <i>s</i>					6,85
V	$\text{CCl}_4$	4,40	1,2	0,6						7,0 <sup>b)</sup>
VI	$\text{C}_6\text{D}_6$	5,25	1,2	0,6	1,09 <i>t</i>	6,9	3,9	6,9	9,7	

<sup>a)</sup> *s* = Singulett, *t* = Triplet, *m* = Multipllett;

<sup>b)</sup> Signal entspricht einem  $AA'BB'$ -System.

Kernen und einem  $^{103}\text{Rh}$ -Kern zurückzuführen ist, wird durch Entkopplungsexperimente bestätigt. Bei Aufhebung der PH-Kopplung entsteht ein scharfes Dublett mit  $J_{\text{RhH}} = 0,65 \pm 0,02 \text{ Hz}$ . Das  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signal von VI (mit nur *einem*  $^{31}\text{P}$ -Kern) entspricht – wie erwartet – einem Quartett, analog wie es bei der Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  beobachtet wird [8].

Die Signale der Phosphitliganden in den Komplexen I–VI sind bezüglich ihrer Lage nur wenig von den Signalen der freien Trialkyl- und Triarylphosphite unterschieden. Eine deutliche Differenz zeigt sich dagegen in den Aufspaltungsmustern. Für die Methylenprotonen von I resultiert z.B. ein triplettähnliches Signal (Fig. 2), das den  $\text{CH}_2$ -Signalen von *cis*- $[\text{Pt}(\text{NCO})_2(\text{P}(\text{OCH}_3)_2)_2]$  [12] und  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}(\text{CH}_3)_2)_2]$  [13] sehr ähnlich ist. Das für diese Verbindungen theoretisch zu erwartende Spektrum

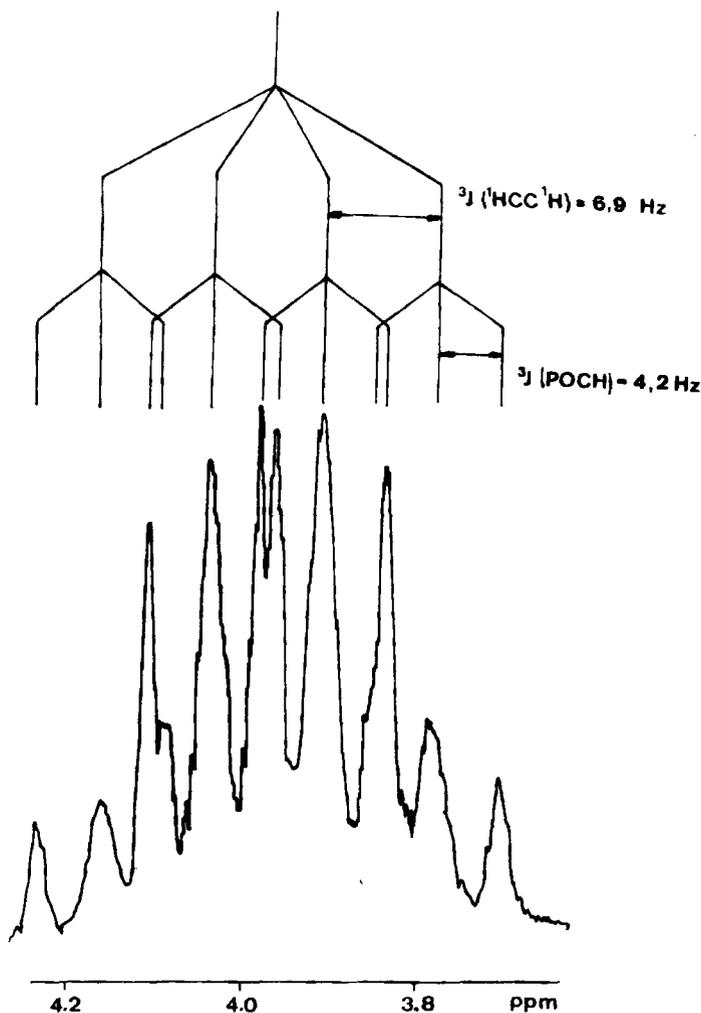


Fig. 2.  $^1\text{H}$ -NMR.-Signal der Methylenprotonen von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_2$  (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

des Typs  $X_9AA'X'_9$ , vereinfacht sich für  $J_{XX'} = 0$  und  $J_{AA'} \gg J_{AX} - J_{AX'}$  zu einem Triplett, wobei die mittlere Linie etwas kleiner und breiter als die beiden äusseren Linien ist. Aufhebung der PH-Kopplung führt zu einem Singulett für die  $\text{CH}_3$ -Protonen von I.

Einer besonderen Erwähnung bedarf noch das Signal der  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ -Methylenprotonen von II. Wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, zeigt das nicht-entkoppelte Spektrum ein Multiplett, das aus 9 Linien besteht. Theoretisch wären durch Kopplung mit den 3 äquivalenten Methylprotonen sowie den  $^{103}\text{Rh}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Kernen 32 Linien zu erwarten. Die Aufhebung der Proton-Proton-Kopplung führt zu einem Triplett mit  $J_{\text{PH}} = 4,2$  Hz, die Aufhebung der Phosphor-Proton-Kopplung zu einem 1:3:3:1-Quartett mit  $J_{\text{HH}} = 6,9$  Hz. Im Spektrum von VI (das nur *einen*  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ -Liganden enthält) besteht das Signal der Methylenprotonen aus 8 Linien, die deutlich als Dublett eines Quartetts (Fig. 3) aufgrund der Kopplung mit den 3 Methylprotonen und dem  $^{31}\text{P}$ -Kern zu erkennen sind. Diese Befunde legen die Schlussfolgerung nahe, dass bei der Interpretation der  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektren der hier betrachteten Rhodium-Komplexe I–VI eine Kopplung zwischen  $^{103}\text{Rh}$  und den Protonen der Phosphitliganden nicht berücksichtigt werden braucht.

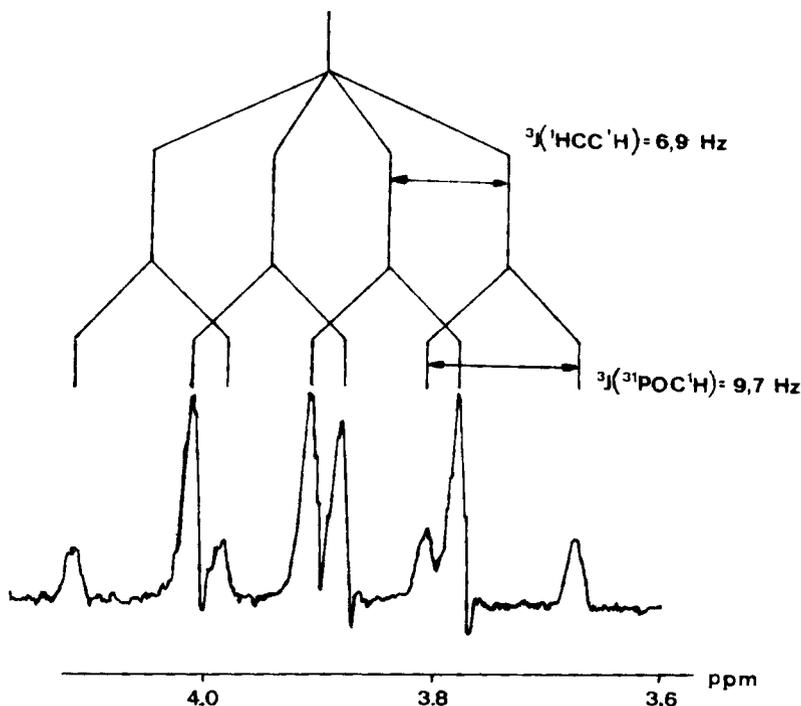


Fig. 3.  $^1\text{H}$ -NMR.-Signal der Methylenprotonen von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

In den  $^{31}\text{P}$ -NMR.-Spektren von I–V erscheint für die beiden äquivalenten Phosphorkerne jeweils ein Dublett, das für die Trialkylphosphit-Komplexe I und II bei tieferen Feldern als für die Triarylphosphit-Komplexe III–V liegt. Entsprechendes

gilt auch für die Signale der freien  $P(OR)_3$ -Liganden [14]. Die gefundenen Kopplungskonstanten sind relativ gross und betragen 330–370 Hz. Zum Vergleich sei erwähnt, dass im Fall der Rhodium(III)-Verbindung  $RhCl_3[P(C_4H_9)_3]_2P(OC_6H_5)_3$  für die Kopplungskonstante Rh-P (Phosphit) ein Wert von 202,8 Hz und für diejenige Rh-P (Phosphin) ein Wert von 79,3 Hz gefunden wird [15]. Eine theoretisch auch zu erwartende Phosphor-Phosphor-Kopplung liess sich unter den angewendeten Messbedingungen nicht nachweisen.

Tabelle 4.  $^{31}P$ -NMR.-Daten der Komplexe  $C_5H_5Rh[P(OR)_3]_2$  (I–V), in Benzol (chemische Verschiebung  $\delta$  in ppm, bezogen auf  $H_3PO_4 = 0$  ppm;  $P_4O_6 = -113$  ppm als externer Standard; Kopplungskonstanten  $J$  in Hz)

Komplex	I	II	III	IV	V
$\delta$	– 163,4 <sup>a)</sup>	– 157,1 <sup>a)</sup>	– 139	– 140,3	– 140,5
$J_{RhP}$	336	340,8	350,4	372	360

a) Die Dublettensignale von I und II zeigen eine nicht näher analysierte Feinaufspaltung durch PH-Kopplung.

Vergleichende Untersuchungen über die Reaktivität der Komplexe  $C_5H_5Rh(CO)_2$ ,  $C_5H_5Rh(CO)L$  und  $C_5H_5RhL_2$  ( $L = PR_3, P(OR)_3$ ) sind im Gange; über ihre Ergebnisse soll demnächst ausführlich berichtet werden.

Herrn Prof. Dr. M. Hesse und Herrn Dipl. Chem. H. Bosshard, Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, danken wir sehr herzlich für die Aufnahme der Massenspektren. Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sind wir für die grosszügige Unterstützung zu besonderem Dank verpflichtet.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in stickstoffgesättigten, über  $CaH_2$  oder anderen geeigneten Substanzen getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die verwendeten Phosphite waren Handelsprodukte der Firmen Fluka, Eastman Kodak und Strem; sie wurden durch sorgfältige Destillation unter Stickstoff nochmals gereinigt. Die Darstellung von  $[C_8H_{12}RhCl]_2$  [16] und von  $C_5H_5Rh(CO)_2$  [17] erfolgte nach Literaturangaben. – Für die Aufnahme der NMR.-Spektren diente ein JEOL-C-60-HL, – für die der IR.-Spektren ein Beckmann IR-12 – und für die der Massenspektren ein CEC-21-110-B-Gerät mit Direkteinlass.

a) *Cyclopentadienyl-rhodium-bis(trimethylphosphit)*. 1 g (2,03 mmol)  $[C_8H_{12}RhCl]_2$  werden in 50 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst. Zur dunkelgelben Lösung tropft man unter Rühren 1 ml (8,1 mmol) Trimethylphosphit, wobei sich die Farbe der Lösung aufhellt. Nach weiterem 2stdg. Rühren entfernt man im Wasserstrahlvakuum Solvens und überschüssiges Phosphit. Der Rückstand wird in 60 ml THF aufgenommen und unter Rühren mit 450 mg (5,1 mmol)  $NaC_5H_5$  versetzt. Die blassgelbe Lösung verfärbt sich dabei nach Dunkelrot. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wird die Lösung im Rotationsverdampfer eingengt. Das zurückbleibende rote Öl wird mit Hexan auf eine Säule ( $Al_2O_3$  Fa. Merck, neutral, Aktiv. III) gegeben und mit Äther eluiert. Die gelbe Zone wird aufgefangen, das Lösungsmittel entfernt und das verbleibende rote Öl 24 Std. im Hochvakuum getrocknet. Nach 3–4wöchigem Aufbewahren in der Tiefkühltruhe bilden sich gelbe Kristalle. Smp. 31°. Ausbeute: 605 mg (36% bezogen auf  $[C_8H_{12}RhCl]_2$ ).

$C_5H_5Rh[P(OCH_3)_3]_2$	Ber. C 31,74	H 5,57	P 14,88%	Mol.-Gew. 416,15
	Gef. „ 31,84	„ 5,73	„ 14,72%	„ 416 <sup>2)</sup>

2) Massenspektrometrisch bestimmt.

IR.-Spektrum (in  $\text{cm}^{-1}$ ), als Film: 3100 m, 2940 s, 2900 sh, 2840 s, 1460 s, 1280 m, 1180 m, 1140 m, 1035 ss, br, 805 m, 725 ss, br.

b) *Cyclopentadienyl-rhodium-bis(triäthylphosphit)*. Die Darstellung erfolgt analog wie unter a) beschrieben. Nach der Chromatographie resultierte ein rotes Öl, das auch nach längerem Aufbewahren in der Tiefkühltruhe nicht kristallisierte. Ausbeute: 440 mg (22% bezogen auf  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCl}_2]$ ).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_2$	Ber. C 40,81	H 7,05%	Mol.-Gew. 500,31
	Gef. „ 40,91	„ 7,41%	„ 500 <sup>2)</sup>

IR.-Spektrum (in  $\text{cm}^{-1}$ ), als Film: 3080 m, 2960 w, 2940 w, 1590 s, 1490 ss, 1190 ss, 1160 s, 1020 m, 1000 m, 910 ss, 795 m, 730 m, 690 s.

c) *Cyclopentadienyl-rhodium-bis(triphenylphosphit)*. Die Darstellung erfolgt analog wie unter a) beschrieben. Nach Umsetzung mit  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  und Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein fester gelber Rückstand, der aus THF/Pentan umkristallisiert wird. Smp. 85°. Ausbeute: 980 mg (31% bezogen auf  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCl}_2]$ ).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$	Ber. C 62,45	H 4,47%	Mol.-Gew. 788,58
	Gef. „ 62,57	„ 5,03%	„ 788 <sup>2)</sup>

IR.-Spektrum (in  $\text{cm}^{-1}$ ), in KBr: 3050 w, 2950 sh, 2920 m, 2850 sh, 1590 s, 1490 ss, 1400 w, 1200 ss, 1105 w, 1070 w, 1020 m, 1005 w, 980 w, 885 ss, 770 s, 760 s, 730 m, 710 m, 690 s, 600 m, 570 w, 510 s, 480 s, 360 w.

d) *Cyclopentadienyl-rhodium-bis(tri-p-tolylphosphit)*. Die Darstellung erfolgt analog wie unter a) beschrieben. Das Rohprodukt wird mit Benzol auf die Säule gegeben und mit Benzol/Äther 1:1 eluiert. Nach Umkristallisieren aus Pentan werden gelborange Kristalle erhalten. Smp. 127°. Ausbeute: 360 mg (10% bezogen auf  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCl}_2]$ ).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]_2$	Ber. C 64,68	H 5,43%	Mol.-Gew. 872,74
	Gef. „ 65,09	„ 5,45%	„ 872 <sup>2)</sup>

IR.-Spektrum (in  $\text{cm}^{-1}$ ), in KBr: 3100 w, 3030 m, 2920 s, 2860 m, 1890 m, 1770 w, 1600 s, 1565 m, 1500 ss, 1450 sh, 1400 w, 1380 w, 1345 w, 1305 w, 1280 w, 1240–1160 ss, br, 1105 m, 1040 w, 1015 m, 980 w, 940–870 ss, br, 820 s, 800 s, 780 s, 725 m, 720 m, 690 s, 630 s.

e) *Cyclopentadienyl-rhodium-bis(tri-p-chlorphenylphosphit)*. Die Darstellung erfolgt analog wie unter a) beschrieben. Gelbe Kristalle aus Pentan. Smp. 152°. Ausbeute: 280 mg (7% bezogen auf  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCl}_2]$ ).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_3]_2$	Ber. C 49,48	H 2,94%	Mol.-Gew. 995,25
	Gef. „ 49,28	„ 2,89%	„ 992 <sup>2)</sup>

IR.-Spektrum (in  $\text{cm}^{-1}$ ), in KBr: 3100 w, 2950 sh, 2930 m, 2850 m, 1875 w, 1590 m, 1490 ss, 1400 w, 1240–1180 ss, br, 1160 s, 1090 s, 1010 s, 980 w, 920–870 ss, br, 830 ss, 780 s, 750 ss, 700 m, 665 s, 650 s.

f) *Cyclopentadienyl-rhodium-monocarbonyl-triäthylphosphit*. 135 mg (6 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$  werden mit 0,08 ml (6 mmol)  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  in 25 ml Hexan 40 Std. bei 40° gerührt. Die Lösung wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und auf eine Säule ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  Fa. Merck, neutral, Aktiv. III) gegeben. Man eluiert zuerst mit Hexan und erhält so eine Zone mit nicht-umgesetztem Ausgangskomplex. Danach eluiert man mit Hexan/Benzol 1:1; in der ersten der beiden entstehenden Zonen befindet sich die gesuchte Verbindung. Gelbes, sehr luftempfindliches Öl. Ausbeute: 60 mg (28% bezogen auf  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$ ).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Ber. C 39,80	H 5,57%	Gef. C 39,46	H 5,86%
---	--------------	---------	--------------	---------

IR.-Spektrum (in  $\text{cm}^{-1}$ ), als Film: 3100 w, 2980 s, 2930 s, 2900 s, 2870 sh, 1970 ss, 1480 sh, 1440 s, 1300 m, 1160 s, 1100 s, 1070–1010 ss, br, 990 s, 820 sh, 780–740 ss, br.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] V. Harder, E. Dubler & H. Werner, J. organometallic Chemistry, im Druck.
- [2] V. Harder, J. Müller & H. Werner, Helv. 54, 1 (1971).
- [3] H. Werner, Fortschritte der chemischen Forschung 28, 141 (1972).
- [4] E. Dubler, Publikation in Vorbereitung.

- [5] *H. Wawersik*, Dissertation TH München, 1967.  
 [6] *R. Cramer*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5377 (1967).  
 [7] *L. M. Haines*, Inorg. Chemistry **9**, 1517 (1970).  
 [8] *H. G. Schuster-Woldan & F. Basolo*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1657 (1966).  
 [9] *J. Müller*, Angew. Chem. **84**, 725 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* **11**, 653 (1972).  
 [10] *K. Biemann*, «Mass Spectrometry, Organic Application», McGraw-Hill, New York, 1962, S. 66.  
 [11] *A. Salzer & H. Werner*, Synth. Inorg. Metal-org. Chem. **2**, 249 (1972).  
 [12] *M. J. Church & M. J. Mays*, J. Inorg. Nucl. Chemistry **33**, 253 (1971).  
 [13] *G. M. Intille*, Inorg. Chemistry **11**, 695 (1972).  
 [14] *J. R. van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery & R. C. Jones*, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5715 (1956); *D. B. Denny & H. M. Relle*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3897 (1964); *L. S. Meriwether & J. R. Leto*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3192 (1961); *N. Muller, P. C. Lauterbur & J. Goldenson*, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3557 (1956).  
 [15] *F. H. Allen & A. Pidcock*, unveröffentlichte Ergebnisse, zitiert in «Annual Review of NMR Spectroscopy» (Ed. E. F. Mooney), Vol. 2, 1969, S. 351.  
 [16] *J. Chatt & L. M. Venanzi*, J. chem. Soc. **1957**, 4735.  
 [17] *K. Bittler*, Dissertation TH München, 1962.

## 118. Ringschlüsse an Chinonylmethanfarbstoffen und analogen Merocyaninen

1. Mitteilung

### Substituierte Dihydro-naphtho[1,2-*b*]phenazinone als neuer Typ von «percyclischen» Merocyaninen

von **Dieter Schelz**

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(30. III. 74)

*Summary.* Substituted dihydro-naphtho[1,2-*b*]phenazinone dyes of unexpected properties were synthesized by cyclization of the corresponding (1-alkyl-3-methyl-2-quinoxalinylyden-methyl)-naphtho-quinones. The visible and H-NMR. and some mass spectra of the dyes are discussed.

Als Chinonylmethanfarbstoffe bezeichnete *Petersen* [1] eine Klasse substituierter Chinone mit Merocyanin-Chromophor, welche durch Umsetzung von Chinonen mit heterocyclischen Enaminen vom Typ der *Fischer*-base erhalten wurden [1] [2].

Diese tief farbigen Verbindungen vermögen zwar wie Dispersionsfarbstoffe auf Synthesefasern aufzuziehen, fanden jedoch wegen mangelnder Echtheiten bisher kein applikatorisches Interesse [1].

Die Versuchsreihe, aus welcher hier in einer ersten Mitteilung berichtet werden soll, hat zum Ziel, analoge («percyclische») Farbstoffe zu synthetisieren, deren sämtliche  $\pi$ -Zentren mit Ausnahme der endständigen Carbonylsauerstoffatome in heterocyclische Ringsysteme eingebaut sind. Es wird erwartet, dass ein derartiges Bauprinzip zu Farbstoffen mit wesentlich veränderten Eigenschaften und grösserer Stabilität führt.