

CHEMIE POLYFUNKTIONELLER MOLEKÜLE

LXXVII *. DAS REAKTIONSVERHALTEN VON BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)AMIN GEGENÜBER DI- μ -CHLORO-BIS[DICARBONYLRHODIUM(I)]

JOCHEN ELLERMANN*, GYOPÁR SZUCSÁNYI,

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen (B.R.D.)

KURT GEIBEL und EBERHARD WILHELM

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestr., 42, D-8520 Erlangen (B.R.D.)

(Eingegangen den 6. Oktober 1983)

Summary

This paper describes the direct synthesis of the A-frame complex $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (IV') from $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ and $\text{Ph}_2\text{PNHPPPh}_2$ (I). The intermediates formed, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2(\text{CO})_2]\text{Cl} \cdot 0.5\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Va), $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2(\text{CO})(\text{Cl}) \cdot 0.5\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (VI), and the by-product $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{Ph}_2\text{PNHPPPh}_2) \cdot (1-2) \text{CH}_3\text{OH}]_n$ (VII), were isolated and characterized. Compound IV' reacts with CO to yield Va, which undergoes a metathesis reaction with NaBPh_4 or NH_4PF_6 to give $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2(\text{CO})_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (Vb) and $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2(\text{CO})_2]\text{PF}_6$ (Vc). The reaction of $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ with I in a molar ratio of 3/4, yields $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2(\text{CO})_2][\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (Vd). The reaction of $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ with I in a closed tube (molar ratio 1/2) yields $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2(\text{CO})_2]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (Va'). The compound $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2(\text{CO})_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (VIII) is obtained from Vb in methanolic solution with CO elimination. From a solution of VIII in CH_2Cl_2 , $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CH}_2\text{Cl}_2)(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2(\text{CO})_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (IX) precipitates on adding diethyl ether. Red IX in methanolic solution converts back to the yellow VIII. The structures of the new compounds are determined on the basis of $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR, ^1H NMR, IR, ESR and MS spectroscopic and conductometric data.

* LXXVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

Zusammenfassung

Die Arbeit beschreibt die Direktsynthese des A-Frame-Komplexes $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (IV') ausgehend vom $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ und $\text{Ph}_2\text{PNHPPPh}_2$ (I). Die bei dieser Synthese intermediär auftretenden Zwischenprodukte $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2(\text{CO})_2]\text{Cl} \cdot 0.5\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Va), $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2(\text{CO})(\text{Cl}) \cdot 0.5\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (VI) und das Nebenprodukt $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{Ph}_2\text{PNHPPPh}_2) \cdot (1-2) \text{CH}_3\text{OH}]_n$ (VII) wurden isoliert und charakterisiert. IV' reagiert mit CO zu Va, das sich unter Metathese mit NaBPh_4 oder NH_4PF_6 zu $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2(\text{CO})_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (Vb) und $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2(\text{CO})_2]\text{PF}_6$ (Vc) umsetzt. Bringt man $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ mit I im Molverhältnis 3/4 zur Reaktion, so erhält man $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2(\text{CO})_2][\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (Vd). Bei Anwendung eines Molverhältnisses von 1/2 und Arbeiten im Einschlußrohr ist $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2(\text{CO})_2]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (Va') zugänglich. Unter CO-Eliminierung reagiert Vb in Methanol zu $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2(\text{CO})_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (VIII). Aus einer Lösung von VIII in CH_2Cl_2 fällt auf Zugabe von Diethylether $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CH}_2\text{Cl}_2)(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2(\text{CO})_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (IX) aus. Mit Methanol lässt sich das rote IX wieder in das gelbe VIII überführen.

Die Strukturen der neuen Verbindungen wurden an Hand von $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-, ^1H -NMR-, IR-, Raman-, Massen- und ESR-Spektren, sowie auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen und thermogravimetrischen Untersuchungen ermittelt.

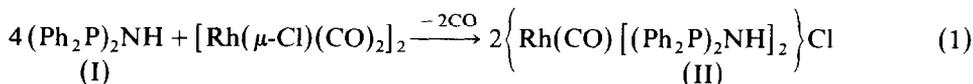
Einleitung

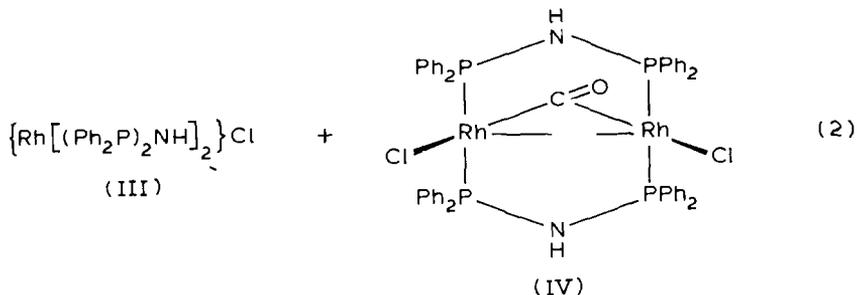
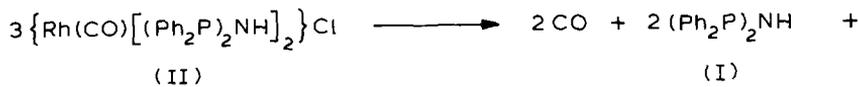
Bis(diphenylphosphino)amin $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ (I), das auf verschiedenen Synthesewegen zugänglich ist [2-5], beanspruchte in den letzten Jahren als Komplexligand besonderes Interesse [1, 5-13]. Ähnlich wie $(\text{F}_2\text{P})_2\text{NCH}_3$ [14], $(\text{PhO})_2\text{PN}(\text{R})\text{P}(\text{OPh})_2$ (R = Alkyl) [15], $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ [16], $\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{AsPh}_2$ [16] und PhSCH_2SPh [17] ist I zur Bildung von A-Frame- [7] und verwandten, ligandenverbrückten [1, 9, 10, 13] Metall-Komplexen geeignet. Wegen der NH-Gruppe, die mit Anionen und polaren Lösungsmitteln meist Wasserstoffbrückenbindungen eingeht, zeigen die Metallkomplexe von I vielfach strukturelle Besonderheiten [7,8], die bei vergleichbaren Komplexen mit den anderen oben genannten Liganden nicht gegeben sind. In der vorliegenden Arbeit wird nun über die verschiedenen Komplexe, die im System $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2/\text{Ph}_2\text{PNHPPPh}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ entstehen, berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

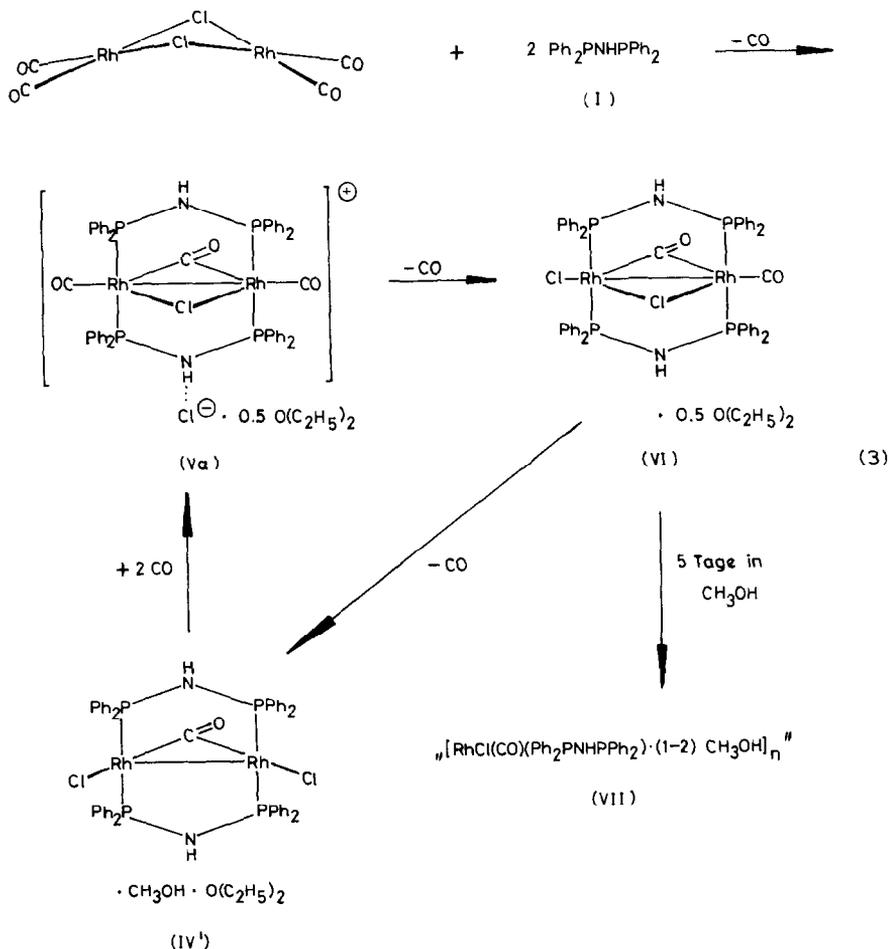
Präparative Ergebnisse

Bereits früher konnte gezeigt werden, dass sich I mit Di- μ -chloro-bis[dicarbonylrhodium(I)] im Molverhältnis 4/1 in Benzol entsprechend Gl. 1 umsetzt und hierbei den Chelatkomplex II bildet [7].





Letzterer reagiert in siedendem Methanol unter teilweiser Eliminierung von CO und I zu III und dem roten, kristallinen, solvatfreien A-Frame-Komplex IV (Gl. 2) [7].



SCHEMA 1

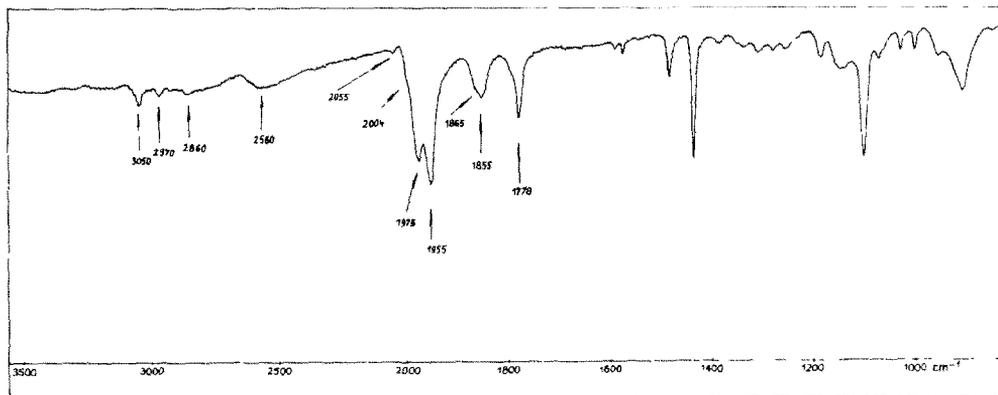


Fig. 1. IR-Spektrum des Substanzgemisches aus IV', Va, VI und einer Spur VII

In diesem Zusammenhang war es nun von Interesse die direkte Darstellung von IV' aus Di- μ -chloro-bis[dicarbonylrhodium(I)] und I zu versuchen. Erhitzt man zu diesem Zweck die beiden Komponenten im Molverhältnis 1/2 in Methanol 5 h unter Rückfluss, so entsteht unter Eliminierung von CO, gemäss dem Reaktionsschema (Schema 1, Gl. 3) die erwartete A-Frame-Verbindung IV, sie wird jedoch nach Umkristallisation aus Methanol/Ether als Methanol/Ether-Solvat IV' isoliert. Die Reaktion verläuft über den salzartigen Komplex Va und über die neutralverbindung VI, die nach Aufarbeitung der Reaktionsmischungen als Semietherate zugänglich sind. Unterbricht man die Reaktion (Gl. 3) nach etwa 3 h und gibt zu der erkalteten Reaktionslösung Diethylether, so fällt ein ether- und methanol-haltiges Substanzgemisch aus, das auf Grund der Intensitäten der IR-Banden zu etwa 30% aus Va (fest in KBr; $\nu(\text{NH} \cdots \text{Cl})$ 2560s-m.br; $\nu(\text{CO})$ 2004s, Sch; 1975m-st; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1865m cm^{-1}), 40% VI (fest in KBr; $\nu(\text{CO})$ 1955st; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1855m cm^{-1}) 30% IV' (fest in KBr; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1778m cm^{-1}) und einer Spur eines Komplexes VII, der eine IR-Absorption bei 2055 cm^{-1} zeigt (Fig. 1), besteht. Die eindeutige IR-spektroskopische Identifizierung von IV', Va und VI war möglich, da alle Substanzen, wie später noch beschrieben wird, in Reinsubstanz isoliert werden konnten. Lediglich bei dem rotbraunen VII, das zwar auch in geringer Menge isolierbar ist, aber mit unterschiedlichen Solvatmengen anfällt, war eine eindeutige Charakterisierung nicht möglich.

Aus dem obigen Substanzgemisch lässt sich der A-Frame-Komplex IV' mit Methanol relativ leicht herauslösen. Zurückbleibt ein Gemisch, das vorwiegend aus Va und VI besteht und noch Spuren von IV' und VII enthält (Fig. 2). Der Beweis dafür, dass Va und VI wirklich Zwischenprodukte auf dem Syntheseweg von IV' darstellen und nicht als Nebenprodukte anzusprechen sind, wurde wie folgt erbracht. Man suspendiert das Gemisch aus IV', Va, VI und einer Spur VII wieder in Methanol und führt die Reaktion unter Erhitzen am Rückfluss noch 2 h fort. In gewissen Zeitabständen wird der Reaktionsablauf durch Probenentnahmen kontrolliert. Hierzu werden mittels Pipette Lösungsproben entnommen. Diese werden mit Diethylether überschichtet und die ausfallende Festsubstanz wird IR-spektroskopisch untersucht. Die Reihe der aufgenommenen IR-Spektren (Fig. 3 und 4) zeigen sehr schön, wie die charakteristischen CO-Valenzschwingungsbanden von Va ($\nu(\text{CO})$

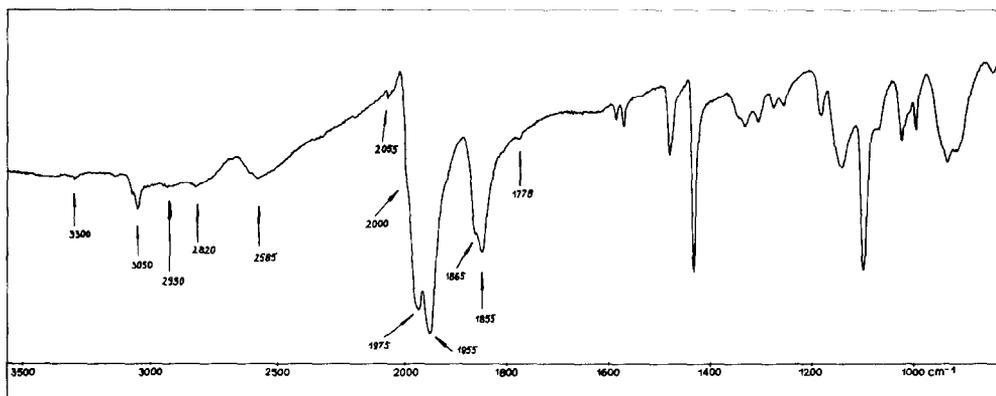


Fig. 2. IR-Spektrum des Substanzgemisches aus Va und VI mit Spuren von IV' und VII.

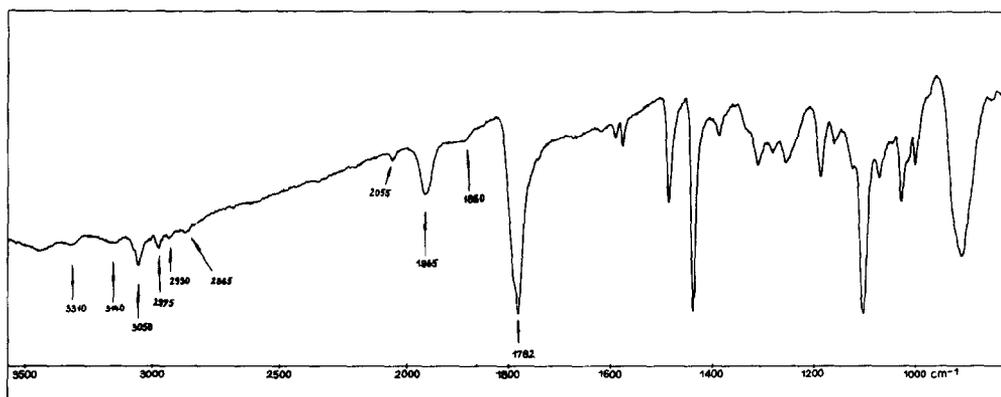


Fig. 3. IR-Spektrum von IV' mit geringen Mengen an Va, VI und VII.

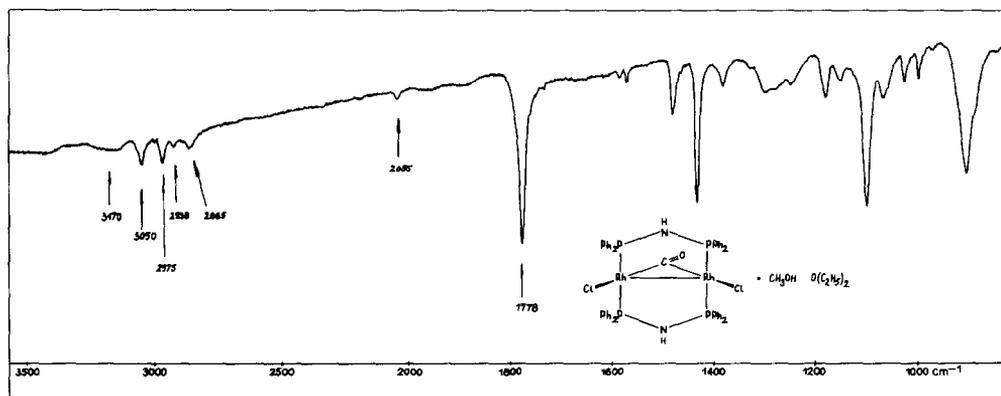


Fig. 4. IR-Spektrum von IV' mit einer Spur von VII.

2004, 1975; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1865 cm^{-1}) und VI ($\nu(\text{CO})$ 1955; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1855 cm^{-1}) mit fortschreitender Reaktion in ihrer Intensität stark abnehmen, während gleichzeitig die Brücken-(C=O)-Valenzschwingungsbande von IV' bei ca. 1780 cm^{-1} deutlich an

Intensität zunimmt (Fig. 3). Gegen Ende der Reaktion wird schliesslich neben einer Spur an VII ($\nu(\text{CO})$ 2055 cm^{-1}), nur noch die $\nu(\text{C}=\text{O})$ von IV' bei 1778 cm^{-1} beobachtet (Fig. 4). Wie aus den Figuren 1–4 ersichtlich, variieren die Spektren im Bereich der aliphatic $\nu(\text{CH})$ und unterhalb 1400 cm^{-1} etwas. Dies ist auf den unterschiedlichen Gehalt der Proben an Methanol und (oder) Diethylether zurückzuführen. Für das aus Methanol/Diethylether umkristallisierte IV' folgt das Vorliegen zweier verschiedener Solvatmoleküle aus dem Zweistufenprozess der Thermogravimetrie. Im FD-Massenspektrum von IV' wird der Molekülpeak des solvatfreien IV beobachtet.

Das bei der Reaktion (Gl. 3) als Zwischenprodukt auftretende Va kann aus IV' in Reinsubstanz dargestellt werden. Hierzu wird durch eine Suspension von IV' in Methanol bei Raumtemperatur CO geleitet. Es entsteht eine klare gelbe Lösung, aus der nach Zugabe von Diethylether Va als Semietherat auskristallisiert.

Führt man die Reaktion (Gl. 3) bei gleichem Molverhältnis der Ausgangsverbindungen und im gleichen Lösungsmittel Methanol, jedoch in einem Einschlussrohr bei etwa 110°C durch, so bleibt die Reaktion auf der Stufe von Va stehen. Die aus Methanol auskristallisierende Verbindung $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPH}_2)_2(\text{CO})_2]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (Va') enthält im Vergleich zu Va ein Mol Methanol an Stelle des Diethylethers. Bei beiden Verbindungen wurde der Solvatgehalt thermogravimetrisch bestimmt. Für Va und Va' wird der 1/1-Elektrolytcharakter durch Leitfähigkeitsmessungen und durch Austausch des Chlorid-Anions gegen andere grossvolumige Anionen, wie Tetraphenylborat und Hexafluorophosphat, bewiesen. Durch Umsetzung des in Methanol gelösten Va mit NaBPh_4 bzw. NH_4PF_6 erhält man nämlich die 1/1-Elektrolyte $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPH}_2)_2(\text{CO})_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (Vb) und $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPH}_2)_2(\text{CO})_2]\text{PF}_6$ (Vc).

Schliesslich wird das Zwischenprodukt VI der Reaktion 3 zum Hauptprodukt der Umsetzung, wenn man die Reaktion bei sehr grosser Verdünnung durchführt. Der Ethergehalt des mit Diethylether ausgefällten Nichteletrolyten VI wurde thermogravimetrisch, der molekulare Bau osmometrisch bestimmt. Aus dem Filtrat von VI fällt nach mehrtägigem Stehen bei -18°C feinverteiltes, rotbraunes VII in sehr geringer Ausbeute an. Thermogravimetrisch lässt sich für VII eindeutig Methanol nachweisen, jedoch schwankt der Gehalt zwischen 1–2 Mol für die monomere Einheit, so dass eine genaue analytische Zusammensetzung nicht angegeben werden kann. Möglicherweise ist ein Teil des Methanols oxidativ am Rhodium addiert. Die kurzweilige Lage der IR-Absorption bei 2055 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$ oder $\nu(\text{RhH})$) könnte mit einem Rhodium(III)-Komplex in Einklang gebracht werden [18].

Setzt man Di- μ -chloro-bis[dicarbonylrhodium(I)] mit Bis(diphenylphosphino)amin (I) in Methanol, im Molverhältnis 3/4 bei 40°C um, und leitet gleichzeitig einen CO-Strom durch die Lösung, so entsteht entsprechend Gl. 4 die Verbindung Vd, die neben dem *cis*- $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ -Anion ebenfalls das Kation von Va, Vb, Vc und Va' enthält.

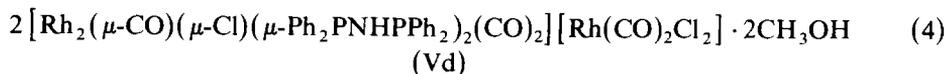
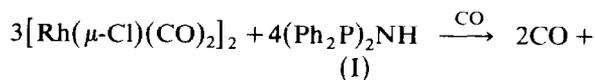


TABELLE 1

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR- UND ^1H -NMR-SIGNALE (δ -Werte in ppm; Tieffeldverschiebung: positives Vorzeichen; externer Standard: H_3PO_4 ; interner Standard: Lösungsmittelsignal, umgerechnet auf TMS; J in Hz) VON $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPH}_2)_2\text{Cl}_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (IV'), $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPH}_2)_2(\text{CO})_2]\text{X}$ (X = $\text{BPh}_4\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (Vb), X = PF_6 (Vc), X = $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2\text{CH}_3\text{OH}$ (Vd)), $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPH}_2)_2(\text{CO})(\text{Cl})\cdot 0.5\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (VI) UND $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CH}_2\text{Cl}_2)(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPH}_2)_2(\text{CO})_2]\text{BPh}_4\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (IX)

Verbindung	$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR			^1H -NMR			
	Lösungsmittel	$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$	$J(\text{Rh-P})$	Lösungsmittel	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5\text{P}/\text{C}_6\text{H}_5\text{B})$	$\delta(\text{NH})$	$\delta(\text{CH}_3)$
IV'	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$	71.37 d	123.60	CD_2Cl_2	7.57 m (40H)	3.57 (2 H)	
Vb	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$	71.38 d	124.51	CD_2Cl_2	7.62 m (40H; P)		
	= 9/1	64.98 d ^a	122.07 ^a		7.05 m (20H; B)		
Vc	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	74.60 d	100.70	CD_3OD	7.38 m		
Vd	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$	75.91 m		CDCl_3	7.44 m		
	= 9/1	65.23 d ^b	123.60 ^b				
VI				CD_2Cl_2	7.41 m (40H)		1.32 m (3 H)
IX	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$	65.49 d	120.54	CD_2Cl_2	7.49 m (40H; P)		
					6.95 m (20H; B)		

^a Signal gehört zu IX, das aus Vb unter CO-Eliminierung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ entsteht. ^b Signal gehört zum Kation von IX, das aus Vd unter CO-Eliminierung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ entsteht.

Kation von IX bilden. Dementsprechend zeigen die $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Vb, Vd zusätzlich noch die Signale des Kations von IX. In den $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von IV' und Vb–Vd findet sich, in Übereinstimmung mit den Strukturvorschlägen für den Neutralkomplex und das Kation, jeweils ein Multiplett zwischen 71 und 76 ppm, das als AA'A''A'''XX'-System analysiert werden kann [7.19]. In erster Näherung lässt sich zwischen den zwei dublettartigen Hauptsignalen eine Rh–P-Kopplung von ca. 100–125 Hz feststellen. Beim Kation von IX, das teilweise oder vollständig beim Lösen von Vb, Vd und VIII in halogenierten Kohlenwasserstoffen entsteht, wird das $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei ca. 65 ppm deutlich einfacher beobachtet, da keine Rh–Rh-Kopplung mehr auftritt. In Übereinstimmung mit den Raman-Daten enthalten VIII und IX keine Rh–Rh-Bindungen.

ESR-Spektren

Die ESR-Spektren von IV, IV', Va–Vd, Va' und VI, die für diese Verbindungen ausnahmslos diamagnetisches Verhalten ergaben, stützen das Vorliegen von Metall–Metall-Bindungen in diesen Komplexen.

Schwingungsspektren

Während der Solvatgehalt der vorliegenden Komplexe in den ^1H -NMR-Spektren wegen der geringen oder ungenügenden Löslichkeit nur unsicher oder überhaupt nicht feststellbar ist, kann er in den IR-Spektren in Zusammenhang mit der Thermogravimetrie im allgemeinen eindeutig belegt werden. So zeigt IV' eine breite $\nu(\text{OH})$ -Bande bei 3300 cm^{-1} (Tab. 2) wie sie auch beim flüssigen Methanol beobachtet wird. Gleichzeitig ist die $\nu(\text{NH})$ -Bande im Vergleich zum solvatfreien IV deutlich langwellig verschoben und verbreitert. Daraus kann gefolgert werden, dass das Solvat-Methanol und die NH-Gruppen in IV' in Wasserstoffbrückenbindungen

TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGSBANDEN (cm^{-1}) VON $\text{Ph}_2\text{PNHPPPh}_2$ (I), $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2\text{Cl}_2$ (IV) [7] UND $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (IV') (Abkürzungen: st = sehr stark, sf = stark, m = mittel, s = schwach, br = breit.)

Zuordnung	IV		IV'	
	IR/FIR	Raman	IR/FIR	Raman
$\nu(\text{OH} \cdots \text{O})$	fest ^a	fest ^b	fest ^a	fest ^b
$\nu(\text{NH})$ bzw. $\nu(\text{NH} \cdots \text{O})$	3228m	3233s	3310s-m 3000Sch	3314m
$\nu_{\text{as}}(\text{CH})-\text{OCH}_3$				3315m
$\nu_{\text{as}}(\text{CH})-\text{OCH}_2-$				CH_2Cl_2 -Bd. 2890Sch 2870s-m
$\nu(\text{O} \cdots \text{HN})$			fest ^a	
$\nu(\text{CO})$			3310s, br 3160s-m, br ^c	
			2975s-m 2930s 2865s-m 2680s, br	
				2015-Sch } ^e 1995s-m } 1910s-m } ^e 1890-Sch }

fortgesetzt

TABELLE 2 (Fortsetzung)

CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGSBANDEN (cm^{-1}) VON $\text{Ph}_2\text{PNHPPPh}_2$ (I), $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2\text{Cl}_2$ (IV) [7] UND $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (IV') (Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, br = breit.)

Zuordnung	I		IV		IV'	
	IR/FIR	Raman	IR/FIR	Raman	IR/FIR	Raman
$\nu(\text{C=O})$	fest ^a	fest ^b	fest ^a	CH_2Cl_2	fest ^a	CH_2Cl_2
$\delta_s(\text{CH}_3)$			1783m-st	1794 st	1777sst	1788st
$\gamma(\text{CH}_2)$					1382s-m	1385s
und					1305m	durch
$\delta(\text{NH})$	1252m	1250ss	1250m	durch	1275m	CH_2Cl_2 -
$\rho(\text{CH}_3)$				CH_2Cl_2 -	1250m	Banden
$\nu(\text{C-C})/\nu(\text{C-O})$				Banden	1150s-m	verdeckt
$\gamma(\text{NH})$	904st, Sch	910s, br	904st	verdeckt	1070m	1075s
und	897sst		885st, Sch		906st	durch
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	795m	792ss	790m-st		790m	CH_2Cl_2 -Bd.
$\nu_s(\text{NP}_2)$	595m, br		593m-st	590m	588m-st	verdeckt
Rh						588m
$\delta(\text{C} > \text{CO})$						597s
Rh						580s, br?
$\nu(\text{RhC})$						495s, br
						460s, br
$\nu(\text{RhCl})$			460s-m	460s	467s-m	320ss
			308m-st	312st	304m	306s
$\nu(\text{RhRh})$					170s-m	170s
						157m
						325m

^a 4000–400 cm^{-1} , fest in KBr, 400–50 cm^{-1} fest in Polyethylen. ^b Reine Festsubstanz. ^c Siehe Text.

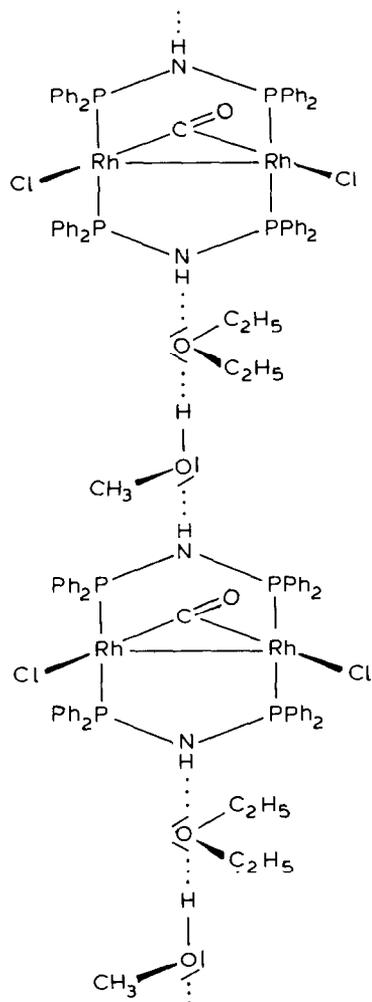
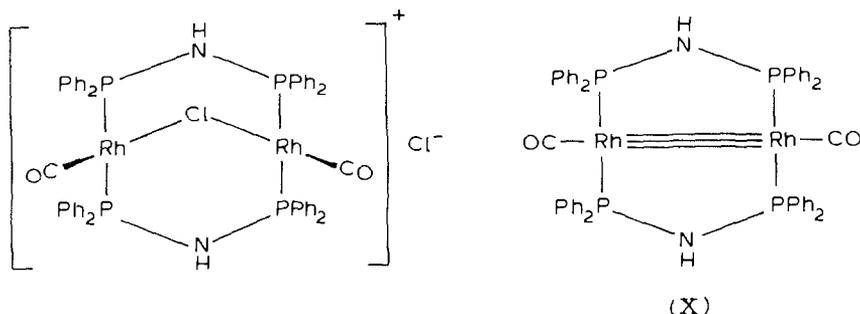


Fig. 5. Strukturvorschlag für IV' im Festzustand.

gebunden sind. Die in Fig. 5 für IV' wiedergegebene Struktur trägt diesen Bindungsverhältnissen Rechnung. In CH_2Cl_2 werden diese Wasserstoffbrückenbindungen aufgehoben und IV' zeigt das gleiche IR-Lösungsspektrum wie IV. CH_3 - und CH_2 -Valenz- und -Deformationsschwingungen belegen für IV' das gleichzeitige Vorliegen von Solvat-Methanol und -Ether [20]. Bemerkenswert erscheint, dass sich IV', im Gegensatz zum solvatreien IV, in CH_2Cl_2 -Lösung im IR-Licht langsam zersetzt. Gleichzeitig treten im Bereich endständiger $\nu(\text{CO})$ -Banden vier Absorptionen auf. Von diesen können die Banden bei 2015 und 1995 cm^{-1} dem Kation von IX bzw. in Analogie zu ähnlichen Komplexen [19,21,22] der lediglich chloridüberbrückten Form zugeordnet werden. Die niedrige Lage der anderen zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1910 und 1890 cm^{-1} deutet auf das Vorliegen einer Rhodium(0)-Verbindung von Typ X hin [23]. Die Bildungsweisen dieser beiden Komplexe sind bisher ungeklärt.



Da IV und IV' hinsichtlich der Lage der $\nu(\text{C}=\text{O})$ - und $\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$ -Banden mit den durch Röntgenstrukturanalyse abgesicherten A-Frame-Komplexen $\text{Rh}_2(\mu-\text{CO})(\mu-\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Br}_2$ [24] und $\text{Rh}_2(\mu-\text{CO})(\mu-\text{Ph}_2\text{PC}_4\text{H}_4\text{N})_2\text{Cl}_2$ [25] völlig übereinstimmen, können ihre Strukturen durch Analogieschluss als gesichert angesehen werden. Für IV und IV' konnten die Rh-Rh-Bindungen noch durch Raman-Spektren sichergestellt werden.

TABELLE 3

CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGSBANDEN (cm^{-1}) VON $[\text{Rh}_2(\mu-\text{CO})(\mu-\text{Cl})(\mu-\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2)_2(\text{CO})_2]\text{Cl}$ -Solvens (Abkürzungen wie in Tab. 2)

Zuordnung	Solvens = 0.5OHOEt ₂ (Va)		Solvens = CH ₃ OH (Va')		
	IR/FIR		IR/FIR		Raman
	fest ^a	CS ₂ /CH ₃ OH	fest ^a	CH ₂ Cl ₂	fest ^b
$\nu(\text{NH} \cdots \text{O})$			3220s-m, br		
$\nu(\text{CH})$ alph.	2990s		2990ss		2990s
	2960ss		2960Sch		
$\nu(\text{OH} \cdots \text{Cl})$			2920s-m, br		
$\nu(\text{NH} \cdots \text{Cl})$	2810m		2785s-m, br		
	2740Sch ^d				
$\nu(\text{O} \cdots \text{HN})$			2660s, br		
$\nu(\text{Cl} \cdots \text{HO})$			2610-s, Sch		
$\nu(\text{Cl} \cdots \text{HN})$	2570m-st, br		2550m		
$\nu(\text{CO})$	2000Sch	LM-Bd. 1988 m	2003m	2000ss	2000s-m
	1972sst		1980sst	1987m	1975s
	1945Sch ^c		1938Sch ^c		
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1865st	1875s	1865st	1872s	1863s-m
$\delta(\text{CH}_3)$			1370s		
$\delta(\text{NH})$	1335m		1337m		1334ss
$\nu(\text{C}-\text{O})$ CH ₃ OH			1025m-st		1025s-m
$\gamma(\text{NH})$ und	955st		950st		
$\nu_{as}(\text{NP}_2)$	801m-st		815m		
$\delta(\text{RhCO})$			567s-m		553s-m
			535st		537s
$\nu(\text{RhC})$					492m
			457s-m		468s-m
$\nu(\text{RhClRh})$	232s		232s		230s-m, br
	214s		214s	br	220s-m, br
$\nu(\text{Rh}-\text{Rh})$					152m-st

^a Fest in KBr, unterhalb 400 cm^{-1} fest in Polyethylen. ^b Reine Substanz. ^c Kristalleffekt. ^d Fällt mit $2 \times \delta(\text{NH})$ zusammen.

In den Festkörper-IR-Spektren von Va und Va' (Tab. 3) beobachtet man zwei breite und bei Va auch sehr intensive Banden bei etwa 2800 und 2550 cm^{-1} . Sie können zweifelsfrei den $(\text{NH} \cdots \text{Cl})$ -Brückenbindungen zugeordnet werden [7,8] und entsprechen vermutlich Takt- und Gegentaktsschwingungen. Da sich im Festkörper-IR-Spektrum von Va keine eindeutigen Hinweise für das Vorliegen von $(\text{NH} \cdots \text{O})$ -Brückenvalenzschwingungsbanden finden, ist entsprechend Fig. 6 lediglich eine kettenartige $(\text{NH} \cdots \text{Cl}^- \cdots \text{HN})$ -Verknüpfung der grossvolumigen Kationen anzunehmen. Dementsprechend hat der Solvat-Ether von Va nur die Funktion eines Kristallsolvens. Andere Verhältnisse sind bei Va' gegeben. Hier beobachtet man, wie ein Vergleich mit IV' (Tab. 2) zeigt, zusätzliche breite $(\text{NH} \cdots \text{O})$ -Brückenvalenzschwingungsbanden bei 3220 und 2660 cm^{-1} . Für die zuletzt genannte Bande ist die Zuordnung nicht gänzlich sicher, da in diesem Bereich auch der erster Oberton der $\delta(\text{NH})$ -Bande zu erwarten ist. So sind schliesslich die beiden verbleibenden breiten Absorptionen bei 2920 und etwa 2600 cm^{-1} als $(\text{OH} \cdots \text{Cl})$ -Takt- und Gegentaktvalenzschwingungen anzusprechen. Auf Grund der Schwingungsspektren ist anzunehmen, dass die Kationen von Va' im Festzustand durch Methanol und Chlorid-Ionen, entsprechend Fig. 6, kettenartig über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind. Ergebnisse [26] einer in Arbeit befindlichen Röntgenstrukturanalyse von Va' scheinen die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse zu bestätigen. Die CO- [19,21] und Chloridverbrückung [27] der Kationen konnte für Va und Va' zweifelsfrei belegt werden. Da Va' in schönen Kristallen anfällt, konnte auch die Rh-Rh-Bindung [28] im Raman-Spektrum sicher zugeord-

(Fortsetzung s. S. 312)

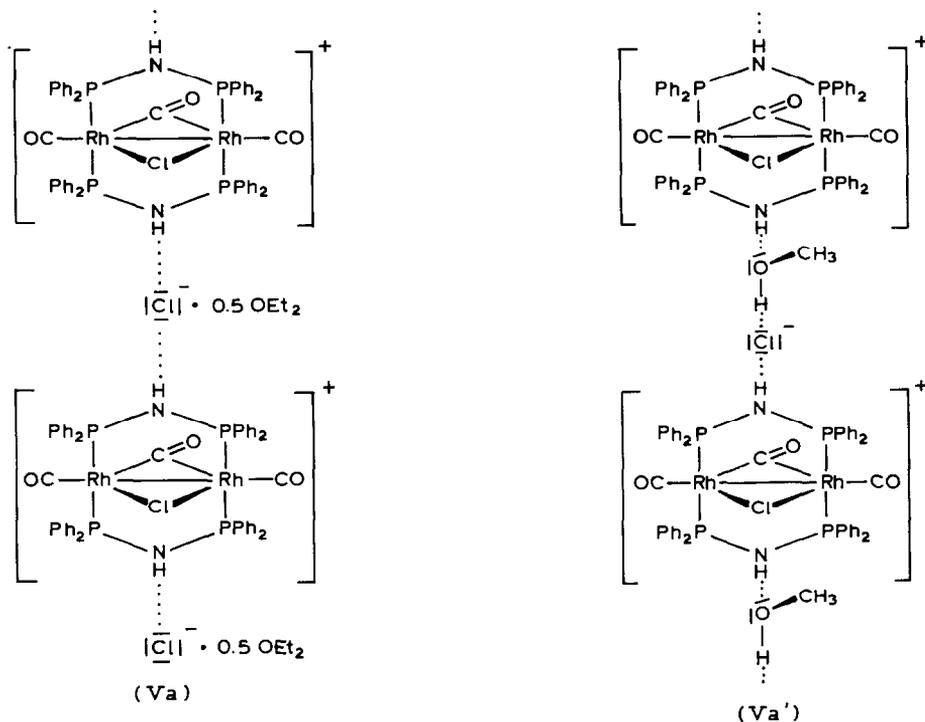


Fig. 6. Strukturvorschläge für Va und Va'.

TABELLE 4

CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGSBANDEN (cm^{-1}) VON $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph})_2\text{PNHPPPh}_2](\text{CO})_2\text{X}$ (X = BPh_4 , $\text{-CH}_3\text{OH}$ (Vb), X = PF_6 (Vc), X = $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (Vd)) (Abkürzungen und Fussnoten siehe Tab. 3)

Zuordnung	Vb		Vc		Vd	
	IR/FIR	Raman	IR/FIR	Raman	IR/FIR	Raman
$\nu(\text{OH})$						
$\nu(\text{OH} \cdots \text{N})$						
$\nu(\text{NH})$	3515s-m, br					
$\nu(\text{CH})$ aliph.	3310s, sf 2990s-m	fest ^b	3260m	fest ^b	fest ^a	fest ^b
$\nu(\text{NH} \cdots \text{Cl})$						
$\nu(\text{Cl} \cdots \text{HN})$						
$\nu(\text{CO})$ Anion						
Kation	2003s-m	2003m	2010Sch	2009m	2075m	2066s
Kation	1983sst	1982ss	1987sst	1998s-m	2010Sch	2002s
Anion	1960s ^c	1993st	1955Sch		1995sst } br 1982sst }	1992s 1977s
					1965Sch	

$\nu(\text{C=O})$	1867m-st	1878s-m	1870s-m	1885Sch ^c 1868m	1875s-m	1870m	1867m-st 1852s-m ^c	1880s-m	nicht beob.
$\delta(\text{OH})$	1605s	1605s							
$\delta(\text{CH}_3)$	1355s, br			1305m			1310s-m		
$\delta(\text{NH})$	1260s-m						1006s-m		
$\nu(\text{C-O})$	1012s						936m-st		
$\gamma(\text{NH})$	947m 922m. Sch	915m	920s, br	940m 935Sch	940m	940s			
$\nu(\text{PF}_6)$	800s			857Sch			790s-m		
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	778s			835m-st					
$\delta(\text{RhCO})$	556m	558s-m	550m	556m-st		554m	557m-st	558m	554s-m
$\nu(\text{RhC})$			490m			492m			495s
$\nu(\text{RhCl})$			456s-m			456s-m			467s
$\nu(\text{RhClRh})$	236s-m 214s-m		230ss 214m	238s-m 205s-m		237m 220m	314m 287m		230s 215s
$\nu(\text{RhRh})$			153st			156m-st	209m, br 149m		151s-m

net werden. Die gleichen Kationen wie in Va und Va' finden sich auch in Vb–Vd. Demgemäss sind die Schwingungsspektren (Tab. 4) im Bereich der endständigen und Brücken-CO-Valenzschwingungsbanden, sowie der anderen Metall-Liganden-Banden sehr ähnlich. Lediglich hinsichtlich der Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen bzw. den Solvatmolekülen treten neue Varianten auf. So folgt aus der kurzwelligen Lage und scharfen Kontur der $\nu(\text{NH})$ -Bande, dass das Kation von Vb mit dem Solvat-Methanol und dem Anion keine Wechselwirkung eingeht. Das Methanol übt hier offensichtlich nur die Rolle eines Kristallsolvens aus. Vb scheint die einzige Verbindung dieser Reihe zu sein, die im Festzustand eine dichteste Packung aus isolierten Kationen, Anionen und Solvatmolekülen besitzt. Vc, dessen NH-Valenzschwingungsbande etwas langwelliger beobachtet wird und deren Lage in etwa der des freien I entspricht, zeigt demgemäss nur eine äusserst geringe Assoziation zwischen Kationen und PF_6^- -Anionen (Fig. 7). In Übereinstimmung mit der dadurch bedingten Symmetrierniedrigung ($O_h \rightarrow D_{4h}$) spaltet die $\nu(\text{PF}_6^-)$ -Bande (F_{1u}) in zwei Banden ($A_{2u} + E_u$; 857 + 835; beide Banden sind IR-aktiv) auf. Das Festkörper-IR-Spektrum von Vd weist zwei breite Banden mittlerer Intensität bei 2980 und 2640 cm^{-1} auf. Sie werden ($\text{NH} \cdots \text{Cl}$)-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kation und dem *cis*- $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ -Anion zugeordnet. Ihre im Vergleich zu Va (Tab. 3) deutlich höhere Lage ist verständlich, da die an Rhodium koordinierten Chlorid-Ionen des $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ -Anions zu den NH-Gruppen des Kations nicht mehr so kurze Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können wie das freie Cl^- -Ion

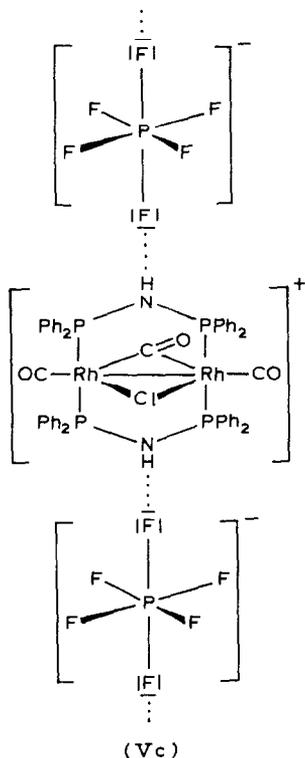


Fig. 7. Strukturvorschlag für festes Vc.

in Va oder Va'. Die für das feste Vd weiterhin noch zu beobachtende, breite IR-Bande bei 3380 cm^{-1} wird OH-Brückenbindungen zugeschrieben. Ihre relativ hohe Lage deutet auf eine Wechselwirkung mit leichten Donatoren hin. Da die $\nu(\text{CO})$ -Banden des $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ -Anions im Vergleich zu anderen Verbindungen, die ebenfalls dieses Anion enthalten [29,30], in ihrer Lage unverändert bleiben, ist die Bildung von $(\text{Rh}-\text{CO} \cdots \text{HOCH}_3)$ -Brückenbindungen auszuschliessen. Demgemäss ist eine Wechselwirkung der Methanol-Moleküle mit dem Stickstoff der NH-Gruppen (Fig. 8A) anzunehmen. Allerdings können alternativ schwache Wasserstoffbrückenbindungen des Methanols zu den Chlor-Atomen des $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ -Anions nicht gänzlich ausgeschlossen werden (Fig. 8B). Betrachtungen an Stereomodellen zeigen, dass in beiden Fällen (A und B) durch den Einbau zweier Methanol-Moleküle die Hohlräume oberhalb und unterhalb des planaren $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ -Anions weitgehend ausgefüllt sind und so eine dichte Packung von Vd im Festzustand möglich ist.

VI, dessen charakteristische IR-Banden im experimentellen Teil mitgeteilt werden, weist eine $\nu(\text{NH})$ -Bande bei 3290 cm^{-1} auf, die auch in CH_2Cl_2 -Lösung ihre Lage beibehält. Auf Grund dieser Lage sind keine NH-Brückenbindungen anzunehmen. Der Diethylether hat offensichtlich nur die Funktion eines Kristallsolvens. Entsprechend der asymmetrischen Struktur von VI findet man im IR-Lösungsspektrum jeweils eine $\nu(\text{CO})$ -Bande im Bereich endständiger und Brücken-CO-Valenzschwingungen (in CH_2Cl_2 : 1960 m und 1855 s-m cm^{-1}). Mit $\text{Rh}_2(\mu\text{-I})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Ph}_2\text{AsCH}_2\text{AsPh}_2)_2(\text{CO})\text{I}$ [31] wurde bisher nur eine Verbindung dieses Typs bekannt. Für VII kann aus den eingangs dargelegten Gründen kein Strukturvorschlag gegeben werden. Die wichtigsten IR-Daten von VII werden im experimentellen Teil

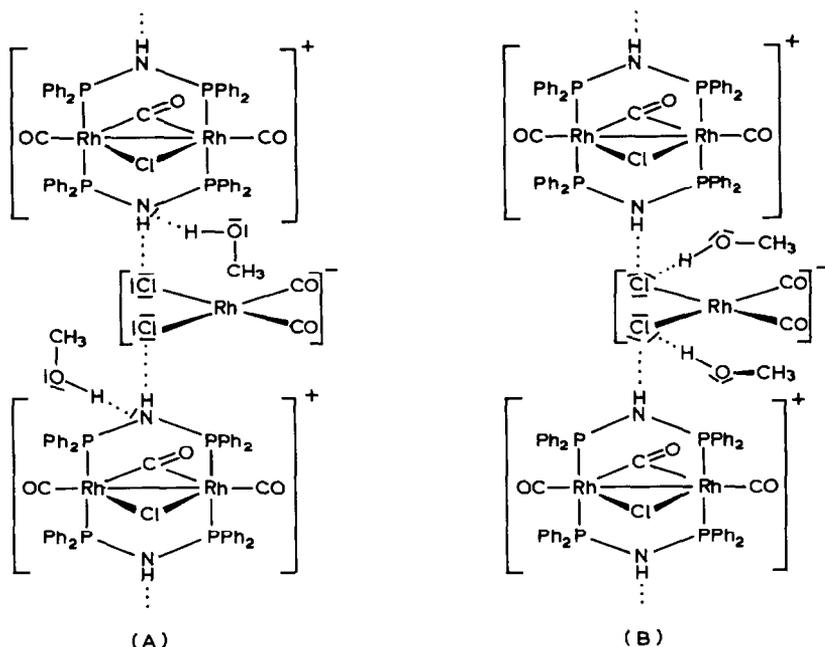


Fig. 8. Strukturvorschläge für den Festzustand von Vd.

TABELLE 5

CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGSBANDEN (cm^{-1}) VON $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPh}_2)_2(\text{CO})_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (VIII) UND $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CH}_2\text{Cl}_2)(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPh}_2)_2(\text{CO})_2]\text{BPh}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (IX) (Abkürzungen und Fussnoten siehe Tab. 3.)

Zuordnung	VIII		Raman	IX			
	IR/FIR			fest ^a	IR/FIR		Raman
	fest ^a	CH_2Cl_2			fest ^a	CH_2Cl_2	
$\nu(\text{OH})$	3515s-m						
$\nu(\text{NH})$	3280s	3300s		3240s-m, br	3295s-m		
$\nu(\text{CH}_3)$	2995ss 2980s		2960s	2990s		2991ss	
$\nu(\text{CH}_2)$				2930s 2860s			
$\nu(\text{CO})$	2010sst 1983sst	2025m-st 2005m-st	2010s 1982ss	2020st 2002sst	2025st 2005sst		
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1425s-m			1430s-m			
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1375s	1388s		1390ss, br	1388s		
$\delta(\text{NH})$	1257s-m	unter CH_2Cl_2 -Bd.		1295s-m			
$\nu(\text{C-O}) \text{CH}_3\text{OH}$	1017s-m						
$\gamma(\text{NH})$ und	945m	930s-m		925m	928m		
$\nu_{as}(\text{NP}_2)$	780s-m			778s-m			
$\delta(\text{RhCO})$			557m	560s-m	558s-m	558s-m	
und			519m			521m	
$\nu(\text{RhC})$			480s-m			477m	
$\nu(\text{RhClRh})$						212s-m	

genannt. Ein Raman-Spektrum konnte infolge Zersetzung nicht erhalten werden. Aus den hohen Lagen und scharfen Konturen der IR-aktiven $\nu(\text{OH})$ - und $\nu(\text{NH})$ -Banden des festen VIII (Tab. 5) kann gefolgert werden, dass weder die NH-Gruppen

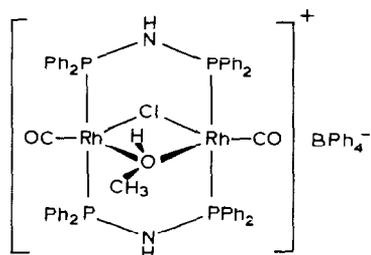
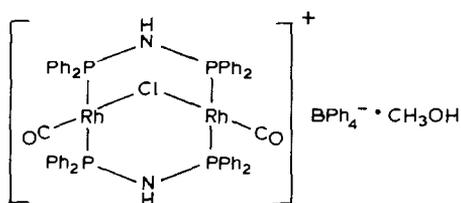


Fig. 9. Strukturvorschläge für den Festzustand von VIII.

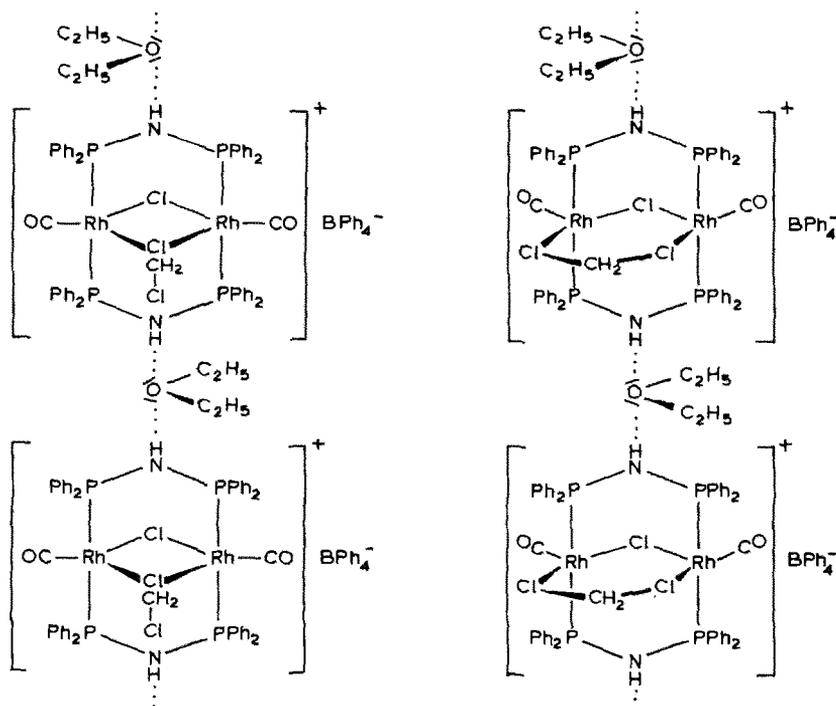


Fig. 10. Strukturvorschläge für IX im Festzustand.

des Komplexes noch das Methanol in Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sind. Es ist daher anzunehmen, dass das Methanol in VIII lediglich die Funktion eines Kristallsolvenses, oder aber eine Brückenfunktion im Kation ausübt (Fig. 9).

Beide Strukturvorschläge können mit den schwingungsspektroskopischen Ergebnissen in Einklang gebracht werden.

Eindeutig gravierende Argumente für die Bildung eines lösungsmittelverbrückten Kations finden sich beim Auflösen von VIII in CH_2Cl_2 . Auffällig ist nicht nur der Farbwechsel von Gelb nach Rot, der die Bildung von IX begleitet, sondern auch die deutlich kurzwellige Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Banden (Tab. 5). Derart kurzwellige Verschiebungen wurden auch bei analogen SO_2 -verbrückten Komplexen beobachtet [22]. Unklar ist, ob CH_2Cl_2 ein- oder zwei-zählig verbrückend wirkt (Fig. 10). Hier soll mittels Röntgenstrukturanalyse eine Klärung herbeigeführt werden. IX, das aus Methylenechlorid-Lösung mit Diethylether als Etherat in Festsubstanz zugänglich ist, zeigt im Festkörper-IR-Spektrum eine breite, gegenüber VIII etwas langwellig verschobene $\nu(\text{NH})$ -Bande. Daraus folgt, dass der in IX-enthaltene Diethylether offensichtlich mit den NH-Gruppen des Kations schwache Wasserstoffbrückenbindungen eingeht (Fig. 10).

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet, destilliert und N_2 -gesättigt. Die Spektren der beschriebenen Verbindungen und andere

TABELLE 6
DIE ANALYTISCHEN DATEN DER [BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)AMIN-*P*,*P'*]-[RHODIUM(III)-CARBONYL-KOMPLEXE IV', Va-Vd, Va' UND VI-IX

Nr.	Summenformel ^a	Farbe	Zer.-P. (°C)	Ausb. ^b (%)	<i>M</i> _r ^c (<i>M</i> _r) ^d	<i>M</i> ⁺	Elementaranalyse ^d (Gef. (ber.) (%))				Leitfähigkeit (cm ² Ω ⁻¹ mol ⁻¹) (Verdünnung (l mol ⁻¹)) ^e
							C	H	N	P ^e	
IV'	C ₃₉ H ₄₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ P ₄ Rh ₂ ·(C ₂ H ₅) ₂ O·CH ₃ OH	ziegel- rot	260	70	1075.5 (1181.6)	1075.5	54.97 (54.89)	4.91 (4.77)	2.16 (2.37)		2.4 (4717)
Va	C ₅₁ H ₄₂ Cl ₂ N ₂ O ₃ P ₄ Rh ₂ ·0.5(C ₂ H ₅) ₂ O	gelb	170	60	1131.5 (1168.6)		54.76 (54.48)	4.00 (4.05)	2.35 (2.40)		35.89 (922) ^g
Va'	C ₅₁ H ₄₂ Cl ₂ N ₂ O ₃ P ₄ Rh ₂ ·CH ₃ OH	gelb	158	45	1131.5 (1163.6)		53.61 (53.68)	4.16 (3.98)	2.36 (2.40)	10.93 (10.65)	80.72 (7013) ^g
Vb	C ₇₅ H ₆₂ BClN ₂ O ₃ P ₄ Rh ₂ ·CH ₃ OH	gelb- orange	130	80	1415.3 (1447.3)		63.62 (63.07)	4.60 (4.59)	1.81 (1.94)	8.89 (8.54)	45.84 (2701)
Vc	C ₅₁ H ₄₂ ClF ₆ N ₂ O ₃ P ₅ Rh ₂	gelb	150	62	1241.0		49.31 (49.35)	3.94 (3.41)	2.20 (2.25)	12.54 (12.47)	60.50 (3378) ^g
Vd	C ₅₃ H ₄₂ Cl ₃ N ₂ O ₅ P ₄ Rh ₃ ·2CH ₃ OH	rot- braun	164	78	1325.9 (1389.9)		47.68 (47.53)	3.28 (3.63)	1.80 (2.02)		38.85 (1530)
VI	C ₅₀ H ₄₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ P ₄ Rh ₂ ·0.5(C ₂ H ₅) ₂ O	gelb	130	40	1103.5 (1140.6)	1101.8 ^h	54.86 (54.76)	4.33 (4.15)	2.27 (2.46)		0.0 (5449)
VII	C ₂₅ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ P ₂ Rh·(1-2)CH ₃ OH	rot	136	5	551.8 (615.9) ⁱ		51.95 (52.66) ^j	4.27 (4.75) ^j	2.03 (2.27) ^j		
VIII	C ₇₄ H ₆₂ BClN ₂ O ₃ P ₄ Rh ₂ ·CH ₃ OH	gelb	135	94	1387.3 (1419.3)		63.33 (63.46)	4.66 (4.68)	1.27 (1.97)		33.78 (5712) ^g
IX	C ₇₅ H ₆₄ BCl ₃ N ₂ O ₃ P ₄ Rh ₂ ·(C ₂ H ₅) ₂ O	rot	176	94	1472.2 (1546.3)		61.32 (61.36)	4.71 (4.82)	1.87 (1.81)		24.77 (1399)

^a Solvatgehalt wurde thermogravimetrisch bestimmt. ^b Bezogen auf [Rh(CO)₂Cl]₂ (Ansatzmengen s. Exp.-Teil). ^c Ohne Solvatgehalt. ^d Mit Solvatgehalt. ^e Flammenphotometrisch. / Bei 25°C in CH₂Cl₂. ^g Bei 25°C in CH₃OH. ^h Dampfdruckosmometrisch in CH₂Cl₂ bei 37°C. ⁱ Berechnet für 2 Mol CH₃OH.

physikalische Messwerte wurden mit folgenden Geräten ermittelt. IR-Spektren: Zeiss Infrarot-Spektralphotometer IMR 16 und Beckman IR-7, FIR-Spektren: Beckman Modell IR-720-A, Raman Spektren: Varian Cary 82, Kryptonlaser (Erregerlinie 647.1 nm) bzw. Argonlaser (Erregerlinie 514.5 nm) der Fa. Spectra Physics, ^1H -NMR-Spektren: JEOL JNM-PMX-60, ^{31}P -NMR-Spektren: JNM-P-S 100, ESR-Spektren: JEOL-JM-PE-3X (100 MHz Feldmodulation); Massenspektren: Varian MAT-CH-5 (IXE-5 Quelle) bzw. Modell 212; Thermogravimetrie: Netsch Simultan Thermoanalyse 429, als Bezugssubstanz diente reines Al_2O_3 . Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt und sind unkorrigiert. Molmassenbestimmung: Knauer-Dampfdruckosmometer.

Die Ausgangsmaterialien Bis(diphenylphosphino)amin [3] und Di- μ -chloro-bis[di-carbonylrhodium(I)] [32] wurden wie in der Literatur beschrieben dargestellt. Das Rhodiumtrichlorid-trihydrat wurde von der Fa. Merck-Schuchardt (München), das Hexamethyldisilazan und Diphenylphosphinochlorid von der Fa. Ventron GmbH Karlsruhe bezogen.

μ -Carbonyl-di[μ -bis(diphenylphosphino)amin- P,P']-bis[chloro-rhodium(I)]-diethylether-methanol (IV')

589 mg (1.51 mmol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ und 1156 mg (3.00 mmol) $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$ (I) werden unter Rühren in 75 ml CH_3OH gelöst. Die klare gelbe Lösung wird langsam 5 h zum Sieden erhitzt. Sie wechselt ihre Farbe über orangegelb nach weinrot. Nach etwa 4 h bilden sich langsam feine rotbraune Kristalle. Es wird weiter erhitzt bis die Menge des kristallinen Feststoffes nicht mehr zunimmt. Schliesslich wird auf Raumtemperatur abgekühlt und noch eine weitere Stunde gerührt. Anschliessend wird das Produkt abfiltriert, mit wenig kaltem CH_3OH und reichlich mit Diethylether gewaschen. Dabei verfärbte sich das Produkt von rotbraun nach ziegelrot. Die Substanz wird in Hochvakuum getrocknet. IV' löst sich gut in CH_2Cl_2 , CHCl_3 (jedoch tritt in beiden Lösungsmitteln allmählich Zersetzung ein), mässig in CH_3OH und ist unlöslich in Benzol, Hexan und Diethylether.

μ -Carbonyl- μ -chloro-di[μ -bis(diphenylphosphino)amin- P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-chlorid-0.5 diethylether (Va)

In einem Schlenkrohr werden 130 mg (0.12 mmol) IV' in 10 ml CH_3OH suspendiert, dann wird unter ständigem Rühren CO etwa 2 h bei Raumtemperatur durchgeleitet. Nach 1 h wird die anfänglich klargelbe Lösung langsam wieder trüb, wobei ein gelbes Produkt in fester kristalliner Form ausfällt. Zur Vervollständigung der Fällung werden ca. 5 ml Diethylether zugegeben. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig kaltem Methanol und gründlich mit Diethylether gewaschen; anschliessend wird im Hochvakuum getrocknet. Va ist allgemein nur wenig löslich, am besten noch in einem Gemisch aus CS_2 und CH_3OH .

μ -Carbonyl- μ -chloro-di[μ -bis(diphenylphosphino)amin- P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-chlorid-methanol (Va')

195 mg (0.5 mmol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ und 387 mg (1.00 mmol) I werden in ein Einschlussrohr gefüllt (Volumen: 48 ml). Man kühlt es mit flüssigem Stickstoff auf ca. -180°C ab und gibt 40 ml CH_3OH zu, das sofort einfriert. Es wird evakuiert (Ölpumpenvakuum) und das Einschlussrohr unter Vakuum abgeschmolzen. Sodann wird es langsam auf Raumtemperatur erwärmt und in einem Metallschutzrohr im

Heizschrank auf 114°C erhitzt. Nach 19 h Reaktionszeit lässt man die Probe im Heizschrank langsam bis auf 40°C abkühlen. Anschliessend wird das Einschlussrohr in der Metallhülse über Nacht bis auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei Va' in gelben, gut ausgebildeten Kristallen ausfällt. Nach dem Öffnen des Rohres werden die Kristalle abgesaugt, mehrmals mit je 3 ml kaltem Methanol gründlich gewaschen und dann etwa 5 h im Hochvakuum getrocknet. Die Verbindung besitzt allgemein eine sehr geringe Löslichkeit. Sie ist mässig löslich in CH₃OH, CH₂Cl₂ und CHCl₃, unlöslich in Hexan, Benzol und Ether.

μ-Carbonyl-μ-chloro-di[μ-bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-tetraphenylborat-methanol (Vb)

120 mg (0.10 mmol) IV' werden in 20 ml CH₃OH suspendiert. Man leitet bei Raumtemperatur unter Rühren etwa 15 min CO durch, dabei entsteht eine klare gelbe Lösung. Zu dieser werden 34 mg (0.10 mmol) NaBPh₄, gelöst in etwa 5 ml CH₃OH, hinzugegeben. Um die Reaktion zu vervollständigen, wird CO noch weitere 10 min durchgeleitet. Es fällt kristallines, gelboranges Vb aus. Man saugt ab, wäscht mit wenig kaltem CH₃OH und mehrmals mit je 10 ml Diethylether gründlich aus. Es wird anschliessend 5 h im Hochvakuum getrocknet. Vb löst sich in CH₂Cl₂, CHCl₃ und Aceton, mässig in CH₃OH, und ist unlöslich in Benzol und Ether.

μ-Carbonyl-μ-chloro-di[μ-bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-hexafluorophosphat (Vc)

120 mg (0.10 mmol) IV' werden in 10 ml CH₃OH suspendiert. Durch diese Suspension leitet man etwa 10 min CO, wobei eine klare gelbe Lösung entsteht. Es werden 62 mg (0.38 mmol) NH₄PF₆ zugegeben und noch weitere 15 min CO durchgeleitet, um die Reaktion zu vervollständigen. Es fällt zitronengelbes feinkristallines Vc aus. Die Substanz wird abgesaugt (D4) und gründlich, bis das Filtrat farblos ist, mit Diethylether gewaschen. Anschliessend wird im Hochvakuum getrocknet. Vc löst sich gut in Aceton und CH₂Cl₂, mässig in CHCl₃ und CH₃OH und ist in Ether unlöslich.

μ-Carbonyl-μ-chloro-di[μ-bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-cis-[dicarbonyl-dichloro-rhodat(I)] · 2 methanol (Vd)

183 mg (0.47 mmol) [Rh(CO)₂Cl]₂ und 233 mg (0.61 mmol) I werden in 15 ml Methanol gelöst. Durch die gelbe Lösung wird bei etwa 60°C 5 h CO geleitet. Die Lösung ändert ihre Farbe von gelb nach rot. Es wird im CO-Strom abgekühlt, wobei ein rotbrauner Niederschlag ausfällt. Er wird abfiltriert, mit Diethylether gründlich gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Vd ist löslich in CH₃OH, CH₂Cl₂, CHCl₃, unlöslich in Benzol und Diethylether.

μ-Carbonyl-μ-chloro-di[μ-bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-carbonyl-chloro-di-rhodium(I)-0.5 diethylether (VI)

270 mg (0.69 mmol) [Rh(CO)₂Cl]₂ und 561 mg (1.45 mmol) I werden in 70 ml CH₃OH gelöst. Sodann wird das Reaktionsgemisch 5 h unter geringem Rückfluss erhitzt. Die Lösung bleibt gelb und wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur noch etwa 1 h gerührt. Nach 4-tägigem Stehen bei Raumtemperatur scheidet sich ein feiner gelber Niederschlag ab, der abfiltriert und aus CH₃OH/Diethylether umgefällt wird. Anschliessend trocknet man ihn im Hochvakuum. VI löst sich gut in CH₂Cl₂,

CHCl_3 und Aceton, mässig in CH_3OH . Es ist unlöslich in Benzol, Ether und Hexan.

IR (fest KBr, cm^{-1} ; Abkürzungen s. Tab. 2): 3290 (s, br; $\nu(\text{NH})$), 2970 und 2860 (s; $\nu(\text{CH})$ aliph.), 1953 (sst; $\nu(\text{CO})$), 1852 (m-st; $\nu(\text{C}=\text{O})$), 1258 (s-m; $\delta(\text{NH})$), 1145 (m-st; $\rho(\text{CH}_3)$), 915 (m; $\gamma(\text{NH})$), 785 (m; $\nu_{as}(\text{NP}_2)$), 272 (s; $\nu(\text{RhCl})$), 230 und 214 (s-m, br; $\nu(\text{RhClRh})$). (CH_2Cl_2): 3300 (s; $\nu(\text{NH})$), 1960 (m; $\nu(\text{CO})$), 1855 (s-m; $\nu(\text{C}=\text{O})$), Raman (feste Reinsubstanz): 152 (s; $\nu(\text{RhRh})$).

Chloro-carbonyl-di[bis(diphenylphosphino)amin]-rhodium(I)-(1-2)-methanol (VII)

Das Filtrat von VI wurde 5 Tage bei -18°C gelagert, wobei rotes VII ausfiel. Nach dem Filtrieren (D4) und Waschen mit Diethylether wurde VII im Hochvakuum getrocknet. VII ist löslich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CH_3OH , unlöslich in Benzol, Hexan und Ether. Ausb.: 84 mg (5%).

IR (fest KBr, cm^{-1} ; Abkürzungen s. Tab. 2): 3400 (m, br; $\nu(\text{OH})$), 2940 und 2840 (s, br; $\nu(\text{CH})$ aliph.), 2055 (st; $\nu(\text{CO})$ bzw. $\nu(\text{RhH})$), 1985 (s, br; $\nu(\text{RhH})?$), 1465 (m; $\delta_{as}(\text{CH}_3)$), 1405 (s-m; $\delta_s(\text{CH}_3)$), 1215 (m; $\delta(\text{NH})$), 918 (m, br; $\gamma(\text{NH})$), 790 (s-m, br; $\nu_{as}(\text{NP}_2)$); (CH_2Cl_2): 3310 (s; $\nu(\text{NH})$), 2065 (s-m; $\nu(\text{CO})$ bzw. $\nu(\text{RhH})$).

*μ -Chloro-di[μ -bis(diphenylphosphino)amin-*P,P'*]-bis[carbonyl-rhodium(I)]-tetraphenylborat-methanol (VIII)*

66.7 mg (0.04 mmol) Vb werden in 20 ml CH_3OH gelöst. Die Lösung wird zur Entfernung von CO bei Raumtemperatur unter ständigem Rühren im Vakuum bis zu beginnender Niederschlagsbildung eingeengt. Das gelbe VIII wird abfiltriert, mit Diethylether gründlich gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. VIII ist in CHCl_3 , CH_2Cl_2 und CH_3OH löslich und in Diethylether, Hexan und Benzol unlöslich.

*μ -Chloro- μ -dichlormethan-di[μ -bis(diphenylphosphino)amin-*P,P'*]-bis[carbonyl-rhodium(I)]-tetraphenylborat-diethylether (IX)*

60 mg (0.04 mmol) VIII werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Anschliessend wird die Lösung im Vakuum bis zur beginnenden Niederschlagsbildung eingeengt. Um die Kristallisation zu vervollständigen, werden 10 ml Diethylether zugegeben und die Lösung auf -18°C gekühlt. Nach der Filtration wird mit Diethylether gründlich gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. IX ist in CH_3OH , CH_2Cl_2 und CHCl_3 löslich und in Diethylether unlöslich.

*μ -Chloro-di[μ -bis(diphenylphosphino)amin-*P,P'*]-bis[carbonylrhodium(I)]-tetraphenylborat-methanol (VIII)*

154 mg (0.10 mmol) rotes IX werden in Methanol gelöst und unter Vakuum bis zur beginnenden Niederschlagsbildung eingeengt. Um die Kristallisation zu vervollständigen gibt man 5–10 ml Diethylether hinzu und kühlt auf -18°C ab. Das gelbe Produkt wird filtriert mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es erweist sich auf Grund des IR-Spektrums als VIII.

IR (fest KBr, cm^{-1} ; Abkürzungen s. Tab. 2): 3515 (s; $\nu(\text{OH})$), 3280 (s; $\nu(\text{NH})$), 3055 (s-m; $\nu(\text{CH})$ arom.), 2993 (s; $\nu(\text{CH})$ aliph.), 2015 (st; $\nu(\text{CO})$), 1985 (sst; $\nu(\text{CO})$), 1260 (s-m; $\delta(\text{NH})$), 1020 (s; $\nu(\text{CO})$, CH_3OH), 950 (m; $\gamma(\text{NH})$).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG, Frankfurt/Main, danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Literaturverzeichnis

- 1 J. Ellermann und W. Wend, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) 21.
- 2 D.F. Clemens und H.H. Sisler, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1222.
- 3 H. Noth und L. Meinel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 349 (1967) 225.
- 4 O. Schmitz-Du Mont, B. Ross und H. Klieber, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 869.
- 5 J. Ellermann und W.H. Gruber, *Z. Naturforsch.*, B, 28 (1973) 310.
- 6 D.S. Payne und A.P. Walker, *J. Chem. Soc. C*, (1966) 498.
- 7 J. Ellermann, E.F. Hohenberger, W. Kehr, A. Purzer und G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 464 (1980) 45.
- 8 J. Ellermann und L. Mader, *Z. Naturforsch.*, B, 35 (1980) 307.
- 9 J. Ellermann, N. Geheeb, G. Zoubek und G. Thiele, *Z. Naturforsch.*, B, 32 (1977) 1271.
- 10 H. Schmidbaur, F.E. Wagner und A. Wohlleben-Hammer, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 496.
- 11 J. Ellermann und M. Lietz, *Z. Naturforsch.*, B, 35 (1980) 64.
- 12 J. Ellermann und M. Lietz, unveröffentlichte Ergebnisse, M. Lietz, Diplomarbeit Univ. Erlangen-Nürnberg (1977).
- 13 H. Schmidbaur, S. Lauteschläger und B. Milewski-Mahrja, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1403.
- 14 R.B. King, *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 243.
- 15 G. DeLeeuw, J.S. Field, R.J. Haines, B. McCulloch, E. Meintjies, C. Monberg, K.G. Moodley, G.M. Oliver, C.N. Sampson und N.D. Steen, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C66.
- 16 D.M. Hoffman und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3543 und die dort zit. Lit.
- 17 A.R. Sanger, C.G. Lobe und J.E. Weiner-Fedorak, *Inorg. Chim. Acta*, 53 (1981) L123.
- 18 R.S. Drago, E.D. Nyberg, A.E. Amma und A. Zombeck, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 641
- 19 M. Cowie, J.T. Mague und A.R. Sanger, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3628.
- 20 H. Günzler und H. Böck, *IR-Spektroskopie, Taschentext 43/44*, S. 181 Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- 21 J.T. Mague und A.R. Sanger, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2060.
- 22 M. Cowie und S.K. Dwight, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2700, und 19 (1980) 209.
- 23 C.P. Kubiak und R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3637
- 24 M. Cowie und S.K. Dwight, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2508.
- 25 J.P. Farr, M.M. Olmstead und A.L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6654.
- 26 J. Ellermann, G. Liehr und Gy. Szucsányi, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 27 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations* S. 69, Edward Arnold Publishers London, 1967.
- 28 J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, S 157, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1982.
- 29 J. Browning, P.L. Goggin, R.J. Goodfellow, M.G. Norton, A.J.M. Rattray, B.F. Taylor und J. Mink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* (1977) 2061.
- 30 W.R. Cullen und J.A.J. Thompson, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 1730.
- 31 R.A. Sanger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 228.
- 32 J. Powell und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 211.