

Metallkomplexe mit verbrückenden Dimethylphosphido-Liganden

VIII *. Protonierung zweifach verbrückter Pentamethylcyclopentadienylrhodium(II)-Komplexe und Folgereaktionen des μ -Hydridodirrhodium-Kations $[(C_5Me_5Rh)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-H)]^+ **$

B. Klingert und H. Werner*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. Juni 1987)

Abstract

The dinuclear compounds $[C_5Me_5Rh(\mu-PMe_2)]_2$ (II) and $[(C_5Me_5Rh)_2(\mu-PPh_2)(\mu-X)]$ (X = PPh_2 (III); X = Cl (IV); X = SMe (V)) react with CF_3CO_2H/NH_4PF_6 which protonates the metal-metal bond to give the complexes $[(C_5Me_5Rh)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-H)]PF_6$ (VI) and $[(C_5Me_5Rh)_2(\mu-PPh_2)(\mu-X)(\mu-H)]PF_6$ (VII–IX), respectively. The compound $[C_5Me_5(CH_3)Rh(\mu-PMe_2)_2Rh(I)C_5Me_5]$ (X) is formed from II and methyl iodide. The reactions of VI with L = PMe_3 , PMe_2H , $P(OMe)_3$ and $CNBU^t$, by opening of the hydride bridge give the compounds $[C_5Me_5(H)Rh(\mu-PMe_2)_2Rh(L)C_5Me_5]PF_6$ (XI–XIV). In contrast, treatment of VI with $CNMe$ and $CNPh$ leads to insertion of the isocyanide into the (RhHRh) bond and to the formation of the μ -formimidoyl complexes $[(C_5Me_5Rh)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-HC=NR)]PF_6$ (XV, XVI).

Zusammenfassung

Die Zweikernverbindungen $[C_5Me_5Rh(\mu-PMe_2)]_2$ (II) und $[(C_5Me_5Rh)_2(\mu-PPh_2)(\mu-X)]$ (X = PPh_2 (III); X = Cl (IV); X = SMe (V)) reagieren mit CF_3CO_2H/NH_4PF_6 unter Protonierung der Metall-Metall-Bindung und Bildung der Komplexe $[(C_5Me_5Rh)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-H)]PF_6$ (VI) und $[(C_5Me_5Rh)_2(\mu-PPh_2)(\mu-X)(\mu-H)]PF_6$ (VII–IX). Aus II und Methyljodid entsteht die Verbindung

* Für VII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Dr. Rudolf Hoppe zum 65. Geburtstag am 29.10.1987 gewidmet.

$[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CH}_3)\text{Rh}(\mu\text{-PMe}_2)_2\text{Rh}(\text{I})\text{C}_5\text{Me}_5]$ (X). Die Umsetzungen von VI mit $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PMe}_2\text{H}, \text{P}(\text{OMe})_3$ und CNBu^t führen unter Öffnung der Hydridbrücke zu $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{H})\text{Rh}(\mu\text{-PMe}_2)_2\text{Rh}(\text{L})\text{C}_5\text{Me}_5]\text{PF}_6$ (XI–XIV). Bei Einwirkung von CNMe und CNPh auf VI werden durch Insertion des Isonitrils in die (RhHRh)-Bindung die μ -Formimidoyl-Komplexe $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-HC=NR})]\text{PF}_6$ (XV, XVI) erhalten.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen an elektronenreichen Cyclopentadienylcobalt-Komplexen hatten wir gefunden, dass nicht nur die einkernige Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ [2] sondern auch der aus Cobaltocen mit PMe_2H leicht zugängliche Zweikernkomplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ (I) [3] bereitwillig mit Brönsted-Säuren reagiert. Durch Protonierung der Metall–Metall-Bindung von I bildet sich das $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-H})]^+$ -Kation, in dem laut Röntgenstrukturanalyse eine geschlossene (CoHCo)-Dreizentren-Bindung vorliegt [3]. Die Umsetzungen dieses Kations mit Lewis-Basen L führen unter Öffnung der Hydridobrücke zu den Zweikernverbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{L})\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)_2\text{Co}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_5]^+$, die ein planares Co_2P_2 -Gerüst besitzen und in denen die Cyclopentadienylliganden sich in *cis*- oder *trans*-Stellung befinden [4]. Im Fall von $\text{L} = \text{CNMe}$ entsteht neben $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{MeNC})\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)_2\text{Co}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_5]^+$ der μ -Aminocarin-Komplex $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-CNHMe})]^+$, der in Gegenwart von Methylamin zu der isomeren μ -Formimidoyl-Verbindung $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-HC=NMe})]^+$ umlagert [4]. Im Ergebnis findet somit eine Insertion des Isonitrils in die (CoHCo)-Dreizentren-Bindung statt, wobei die Hydridobrücke zunächst geöffnet und der dadurch resultierende endständige Hydridligand intramolekular auf das ungesättigte $\text{C}\equiv\text{NR}$ -System übertragen wird.

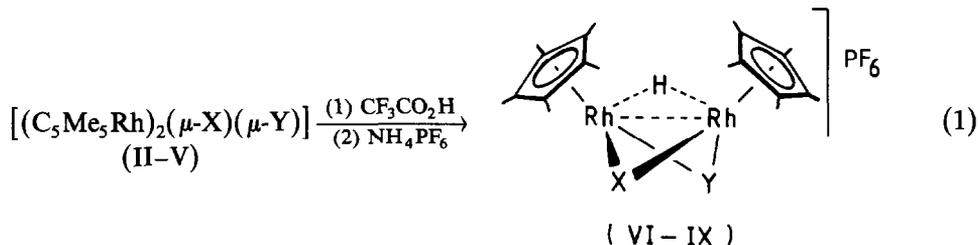
Nach der kürzlich gelungenen Darstellung des Pentamethylcyclopentadienylrhodium-Komplexes $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ (II) [1] interessierte es uns zu erfahren, ob dieser ebenso wie I protonierbar ist und das zu erwartende μ -Hydridodirhodium-Kation $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-H})]^+$ mit Lewis-Basen unter Öffnung der Hydridobrücke reagiert. Eine kurze Mitteilung über erste Ergebnisse dieser Untersuchungen liegt bereits vor [5].

Protonierungs- und Methylierungsreaktionen von $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ (II) und der Komplexe $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh})_2(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-X})]$

MO-Berechnungen von Fenske, Dahl et al. haben ergeben [6], dass in Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung $[(\text{CO})_n\text{M}(\mu\text{-PR}_2)]_2$ das Elektronenpaar der Metall–Metall-Bindung das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) besetzt. Daraus folgt, dass bei Umsetzung dieser Verbindungen mit Elektrophilen ein Angriff an der Metall–Metall-Bindung zu erwarten ist. Arbeiten von Poilblanc [7] und in jüngster Zeit von Wojcicki [8] an zweikernigen Eisenkomplexen sowie von uns an der oben erwähnten Cobaltverbindung I [3,9] haben diese Erwartung bestätigt.

Der Komplex II und die damit strukturell verwandten Verbindungen $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh})_2(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-X})]$ (III–V) [1] reagieren mit Trifluoressigsäure ebenfalls unter Protonierung der Rh–Rh-Bindung. Beim Zutropfen von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ zu benzolischen Lösungen der Ausgangssubstanzen scheiden sich zunächst zähflüssige Öle

ab, die mit NH_4PF_6 in Ethanol zu den gut kristallisierenden Hexafluorophosphaten VI–IX umgefällt werden können. Die durch C, H- und Rh-Analyse charakterisierten Zweikernkomplexe sind rote (VI, VII, IX) bzw. dunkelbraune (VIII) luftstabile Feststoffe, die in Nitromethan die für 1:1-Elektrolyte zu erwartende Leitfähigkeit aufweisen. Die Reaktion von VI mit NaH zeigt exemplarisch, dass die Protonierung der Metall–Metall-Bindung prinzipiell reversibel ist.



(II, VI): X = Y = PMe_2 (IV, VIII): X = Cl, Y = PPh_2

(III, VII): X = Y = PPh_2 (V, IX): X = SMe , Y = PPh_2

Der in Gl. 1 angegebene Strukturvorschlag für die zweikernigen Komplexationen wird durch die in Tab. 1 zusammengestellten ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten gestützt. Aufgrund der Lage und des Aufspaltungsmusters des Signals des Hydridliganden besteht kein Zweifel daran, dass sich dieser in einer verbrückenden Position befindet. Auch bei strukturell vergleichbaren Verbindungen wurde gefunden [4,10], dass das Signal verbrückender im Vergleich zu demjenigen endständiger Hydridliganden nach höherem Feld verschoben ist.

Eine ähnliche Hochfeld-Verschiebung (von 13 bis 36 ppm) erfährt auch das ^{31}P -Signal der Phosphidogruppen beim Übergang von II–V in die kationischen Species VI–IX. Bemerkenswert ist dabei, dass das Signal von VI mit δ 49.05 gerade an der Grenze der Bereiche liegt, die phosphidoverbrückte Zweikernkomplexe mit Metall–Metall-Bindung von denjenigen ohne Metall–Metall-Bindung trennt [11]. Die Annahme einer geschlossenen Dreizentren-Zweielektronen-Bindung ($3z$, $2e$), wie schon für $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-H})]^+$ [3] und andere hydridoverbrückte Zweikernverbindungen postuliert [12], erscheint somit auch für VI und VII–IX plausibel.

Der Komplex II reagiert nicht nur mit Brönsted-Säuren sondern auch mit Methyljodid, ohne dass eine Spaltung der $\text{Rh}(\mu\text{-PMe}_2)\text{Rh}$ -Brückenbindungen eintritt (siehe Gl. 2). Der rote luftstabile Komplex X wird in 67% Ausbeute isoliert. Bei der Reaktion der Dicobalt-Verbindung I mit MeI war eine entsprechende oxidative Addition an beide Metallzentren nicht gelungen; in diesem Fall hatten sich neben geringen Mengen $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-I})]$ hauptsächlich die einkernigen Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2\text{CH}_3]\text{I}$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoI}_2(\text{PMe}_3)]$ gebildet [9b]. Wir nehmen an, dass bei der Einwirkung von Methyljodid auf II zunächst eine kationische Zwischenstufe mit verbrückender Methylgruppe entsteht und die Addition des Iodids zu einer Öffnung der Brücke führt. Ähnliche mechanistische Vorstellungen liegen der Bildung von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{XRh-RhCH}_3(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_5]$ zugrunde [13]. Der Heterometall-Zweikernkomplex $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu\text{-PMe}_2)_2\text{Mo}(\text{CO})_4]$ reagiert mit Methyljodid ebenfalls unter oxidativer Addition; dabei wird allerdings ein CO-Ligand eliminiert und eine Verbindung mit Metall–Metall-Bindung gebildet [14].

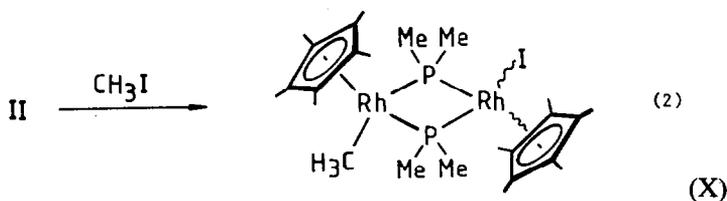
Tabelle 1

¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Komplexe VI-X in CD₃NO₂ (¹H: δ in ppm, Standard TMS int., *J* und *N* in Hz; ³¹P: δ in ppm, Standard 85% H₃PO₄ ext., *J* in Hz)

Komplex	¹ H-NMR		³¹ P-NMR ^a							
	δ(C ₂ Me ₃)	<i>J</i> (PH)	<i>J</i> (RhH)	δ(PR ₂)	<i>N</i>	δ(X) ^b	<i>J</i> (PH)	<i>J</i> (RhH)	δ(PR ₂)	<i>J</i> (RhP)
VI	2.10(t)	2.5		1.60(vt)	14.0	-17.10(tt)	34.0	22.0	49.05(t)	98.2
VII	1.86(t)	2.5		7.30(m)		-15.77(tt)	34.0	22.0	74.66(t)	100.5
VIII	1.90(ddd) ^c	2.6	0.3	7.30(m)		-11.59(dt)	45.0	23.0	102.07(t)	112.4
IX ^d	2.00(d) ^e	2.6		7.50(m)		-14.30(dt)	37.0	22.0	93.37(t)	110.2
X ^f	1.80(dt)	2.5	0.5	1.55(vt)	10.8	0.65(dt)	5.3	2.6	-106.82(dd)	90.8
	1.90(dt)	2.5	0.3	2.30(vt)	11.6					108.7

^a δ(PF₆) -145.55 (sept), *J*(PF) 707.1 Hz. ^b X = H für VI-IX, X = CH₃ für X. ^c *J*(HH) 0.7 Hz. ^d δ(SMe) 2.03; teilweise vom Signal der C₅Me₅-Protonen verdeckt.

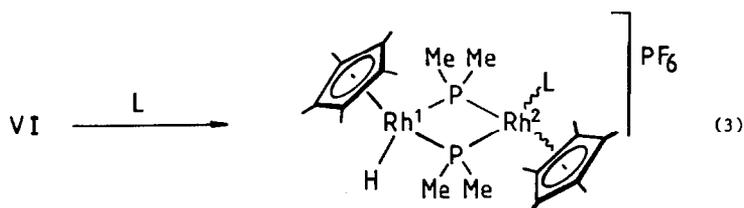
^e Etwas verbreitertes Dublett, RhH- und HH-Kopplung nicht aufgelöst. ^f In C₆D₆.



Die spektroskopischen Daten von X (siehe Tab. 1) erlauben keine Aussage darüber, ob sich die Fünfringe in *cis*- oder *trans*-Stellung befinden. Das Auftreten eines Dubletts-von-Dubletts im ^{31}P -NMR-Spektrum weist darauf hin, dass die beiden Metallatome nicht direkt miteinander verbunden sind und wahrscheinlich unterschiedliche Abstände zu den verbrückenden Phosphoratomen haben. Das Vorliegen unsymmetrischer Phosphidobrücken in zweikernigen Rhodiumkomplexen ist keineswegs ungewöhnlich [15]. Wie Literaturangaben zeigen [16], existiert häufig eine Beziehung zwischen dem M–P-Abstand und der zugehörigen $J(\text{MP})$ -Kopplungskonstante, wobei im allgemeinen ein kurzer M–P-Abstand einen grösseren $J(\text{MP})$ -Wert bedingt. Da CH_3^- ein besserer σ -Donor als Iodid ist, vermuten wir, dass die Elektronendichte an dem Rhodiumatom, das die Methylgruppe trägt, grösser ist und dadurch etwas längere Bindungen von diesem Rhodium zu den PMe_2 -Phosphoratomen resultieren.

Reaktionen des $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-H})]^+$ -Kations mit Lewis-Basen

Das in dem Komplex VI (siehe Gl. 1) vorliegende μ -Hydridodirrhodium-Kation reagiert ebenso wie die analoge Cobaltverbindung $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-H})]^+$ bereitwillig mit Lewis-Basen. Bei Zugabe eines Äquivalents PMe_3 , PMe_2H oder $\text{P}(\text{OMe})_3$ zu Lösungen von VI in Methanol bilden sich in ca. 80% Ausbeute die Zweikernkomplexe XI–XIII (Gl. 3), die in Form gelber, kurzzeitig luftstabiler Feststoffe isoliert werden.



(XI): $\text{L} = \text{PMe}_3$; (XII): $\text{L} = \text{PMe}_2\text{H}$;

(XIII): $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$

Die bei der Bildung von XI–XIII stattfindende Überführung des verbrückenden in einen endständigen Hydridliganden wird durch die NMR-spektroskopischen Daten belegt. Im Vergleich zu VI ist das Hydridsignal in den ^1H -NMR-Spektren von XI–XIII (siehe Tab. 2) um ca. 6 ppm nach tieferem Feld verschoben und durch die gleich grosse Kopplung zu Rh^1 und den beiden Phosphorkernen in ein scheinbares Quartett (genau: Dublett-von-Tripletts) aufgespalten. Da die Fünfringe nicht äquivalent sind, werden für die C_5Me_5 -Protonen zwei Signale beobachtet, deren

Tabelle 2

¹H-NMR-Daten der Komplexe XI–XVI in CD₃NO₂ (δ in ppm, Standard TMS int., J und N in Hz)

Komplex	δ(C ₃ Me ₃) ^a	J(PH)	J(RhH)	J(HH)	δ(PMe ₂)	N	δ(L)	J(PH)	δ(RhH/HC)	J(PH)	J(RhH)
XI	2.00(ddt) 1.85(dq)	2.6 2.6	0.5 0.4	1.1	1.50(vt)	12.0	1.80 ^b		-11.00(dt)	30.0	30.0
XII	2.00(ddt) 1.90(q)	2.6 2.8	0.5	1.1	1.45(vt)	12.0	1.75(ddd) ^c	10.8	-11.10(ddd)	28.0 12.0	28.0
XIII	2.00(ddt) 1.90(ddt)	2.6 2.5; 4.4	0.5 0.4	1.1	1.60(vt)	12.4	3.96(d)	11.0	-10.66(dt)	30.0	30.0
XIV	2.00(ddt) 1.90(dt)	2.7 2.5	0.4 0.4	1.1	1.60(m)		1.70(s)		-11.00(dt)	30.0	30.0
XV ^d	1.86(dt) 1.83(dt)	2.6 3.1	0.4 0.3		1.30(vt) 1.85(tvt) ^e	12.6 10.8			10.13(d)		5.0
XVI ^f	1.88(dt) 1.50(dt)	2.6 3.2	0.3 0.4		^g				10.27(d)		4.8

^a Signal mit größerem δ-Wert entspricht C₃Me₃ an Rh^I, Signal mit kleinerem δ-Wert entspricht C₃Me₃ an Rh² (vgl. Gl. 3 und Schema 1). ^b Multiplett, dessen Linien durch PH-Kopplung dublettiert sind; J(PH) 9.6 Hz. ^c J(RhH) 0.9, J(HH) 4.6 Hz. ^d δ(NCH₃) 3.65(br). ^e J(RhH) 1.0 Hz. ^f δ(NC₆H₅) 7.20(m). ^g Signal von Signalen der C₃Me₃-Protonen verdeckt.

Tabelle 3

³¹P-NMR- und IR-Daten der Komplexe XI–XVI (³¹P-NMR: in CD₃NO₂; δ in ppm, Standard 85% H₃PO₄ ext., J in Hz. IR: in KBr, ν in cm⁻¹)

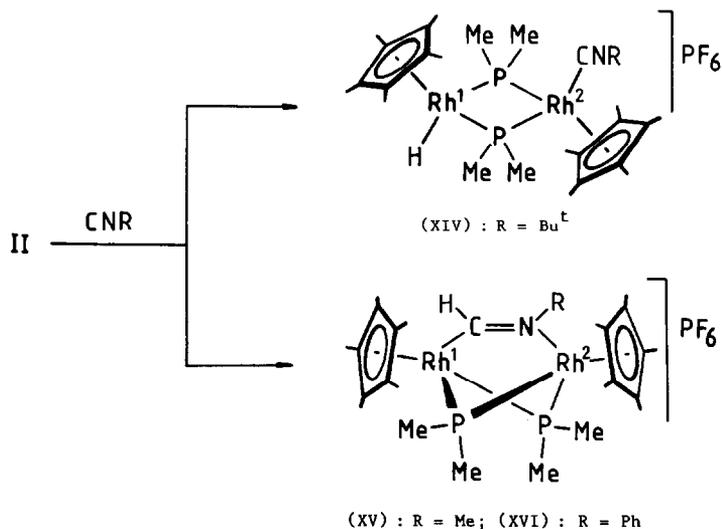
Komplex	³¹ P-NMR ^a				IR			
	δ(PMe ₂)	J(RhP)	J(PP)	δ(L)	J(RhP)	J(PP)	ν(RhH)	ν(CN)
XI	-90.08(ddd)	99.7; 85.6	25.3	-11.20(ddt)	159.3; 4.5	25.3	2175	
XII	-80.66(ddd)	101.2; 84.1	22.3	-0.06(ddt)	160.8; 11.9	22.3	2050	
XIII	-83.26(ddd)	101.2; 84.1	40.2	122.63(ddt)	262.0; 4.5	40.2	2070	
XIV	-78.97(dd)	102.7; 78.9					^b	2160
XV	-41.18(dd)	95.3; 89.3						1531
XVI	-38.99(dd)	94.5; 91.6						1492

^a δ(PF₆) -145.55(sept), J(PF) 707.1 Hz. ^b Nicht beobachtet.

Zuordnung aufgrund der unterschiedlichen Kopplungskonstanten keine Probleme bereitet.

Da beide Rhodiumatome in den Kationen von XI–XIII quasi-oktaedrisch koordiniert sind und eine 18-Elektronen-Konfiguration besitzen, sollte keine Metall–Metall-Bindung vorliegen. Dies wird durch die Lage der ³¹P-NMR-Signale (Tab. 3) der Phosphidogruppen im Hochfeldbereich bestätigt. Aufgrund der Kopplung mit den nicht-äquivalenten Rhodiumkernen und dem Phosphoratom von L sind die Signale jeweils zu einem Dublett-von-Dubletts-von-Dubletts aufgespalten. Die unterschiedlich grossen Werte der PRh-Kopplungskonstanten lassen darauf schliessen, dass hier ebenso wie bei dem Komplex X unsymmetrische Rh–P–Rh-Brückenbindungen vorliegen.

Die Reaktionen von II mit L = CNR ergeben zwei verschiedene Produkttypen (Schema 1). Während mit t-Butylisocyanid eine zu XI–XIII analoge Verbindung, [C₅Me₅(H)Rh(μ-PMe₂)₂Rh(CNBu^t)C₅Me₅]PF₆ (XIV), entsteht, wird mit Methyl- und Phenylisocyanid jeweils ein entsprechender μ-Formimidoyl-Komplex, [(C₅Me₅-



Schema 1

$\text{Rh}_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-HC=NR})\text{PF}_6$ (XV, XVI), gebildet. Ähnlich unterschiedlich verhält sich auch das μ -Hydridodicobalt-Kation $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-H})]^+$ gegenüber CNR, doch ist hierbei eine noch grössere Produktpalette, vermutlich zurückzuführen auf die erhöhte Labilität der Co–H–Bindung in den zweikernigen Cobalt(III)-Komplexen, zu finden [4].

Der Strukturvorschlag für die in Schema 1 gezeigten Verbindungen stützt sich in erster Linie auf die $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren. Während das $^1\text{H-NMR}$ -Signal des Hydridliganden von XIV im Hochfeldbereich bei $\delta - 11.00$ erscheint (Tab. 2), wird das Signal des Formimidoyl-Wasserstoffatoms (das ebenfalls hydridischen Ursprungs ist) im Spektrum von XV bei $\delta + 10.13$ und in dem von XVI bei $\delta + 10.27$ gefunden. Dieser Bereich der chemischen Verschiebung ist charakteristisch für das Signal des HC=NR-Protons verbrückender Formimidoyl-Liganden [4,17,18]. Die $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingung, die im IR-Spektrum von XIV für das koordinierte Isonitril bei 2160 cm^{-1} beobachtet wird, ist in den Spektren von XV und XVI erwartungsgemäss zu niederen Frequenzen (1531 bzw. 1492 cm^{-1}) verschoben. Bezüglich des Bildungsmechanismus der μ -Formimidoyl-Verbindungen nehmen wir an, dass bei den Umsetzungen von VI mit $\text{L} = \text{CNMe}$ und CNPh zunächst ebenfalls eine Hydrido(isonitril)-Zwischenstufe analog zu XIV entsteht, die dann durch Hydrid-Transfer und Knüpfung einer Rh–N-Bindung eine Umlagerung zu XV bzw. XVI erfährt.

Der Versuch, ausser den μ -Formimidoyl-Verbindungen XV und XVI auch einen μ -Acetimino-Komplex $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-CH}_3\text{C=NH})]\text{PF}_6$ darzustellen, führte zu keinem Erfolg. Bei Einwirkung von CH_3CN auf VI in reinem Acetonitril oder in Methanol findet selbst bei längerem Erwärmen keine Reaktion statt; der Ausgangskomplex wird unverändert zurückerhalten. Bei mehrkernigen Mangan- und Osmiumverbindungen ist im Gegensatz dazu nicht nur eine Insertion von CNR, sondern auch eine solche von Acetonitril in verbrückende Metall–Hydrid-Bindungen gelungen [18].

Erstaunlicherweise ist das μ -Hydridodirhodium-Kation $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-H})]^+$ auch gegenüber Kohlenmonoxid inert. Der Komplex VI reagiert in Methanol oder Methylenchlorid weder bei mehrstündigem Durchleiten von CO noch in einem geschlossenen Gefäss unter CO-Druck zu einem Carbonyl(hydrido)dimetall-Kation, wie es im Fall der Umsetzung von $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-H})]^+$ mit CO (als BF_4 -Salz) isoliert worden ist [4]. Mit dem zu CO isoelektronischen Cyanidion tritt dagegen eine glatte Reaktion ein, die praktisch quantitativ unter Deprotonierung des μ -Hydrido-Komplexes zu II führt.



Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen II–V erfolgte nach Literaturangabe [1]. Leitfähigkeitswerte in Nitromethan. Bestimmung der Zersetzungspunkte durch DTA.

Darstellung der Komplexe $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh})_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-Y})(\mu\text{-H})]\text{PF}_6$ (VI–IX)

Eine Lösung von 0.5 mmol II–V in 5 ml Benzol wird mit 114 mg (1.0 mmol) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen der

flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der verbleibende Rückstand in 2 ml Ethanol gelöst und mit 82 mg (0.5 mmol) NH_4PF_6 versetzt. Es bildet sich ein roter bzw. im Fall von VIII ein dunkelbrauner Niederschlag, der aus CH_3NO_2 /Ether umkristallisiert wird. Ausbeute 75–80%.

VI: Zers. Pkt. 250 °C. Äquivalentleitfähigkeit: Λ 84 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. (Gef.: C, 38.53; H, 5.51; Rh, 27.83. $\text{C}_{24}\text{H}_{43}\text{F}_6\text{P}_3\text{Rh}_2$ ber.: C, 38.73; H, 5.82; Rh, 27.65%).

VII: Zers. Pkt. 250 °C. Äquivalentleitfähigkeit: Λ 67 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. (Gef.: C, 53.28; H, 5.54; Rh, 21.18. $\text{C}_{44}\text{H}_{51}\text{F}_6\text{P}_3\text{Rh}_2$ ber.: C, 53.24; H, 5.18; Rh, 20.73%).

VIII: Zers. Pkt. 242 °C. Äquivalentleitfähigkeit: Λ 69 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. (Gef.: C, 45.24; H, 4.91; Rh, 24.09. $\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{ClF}_6\text{P}_2\text{Rh}_2$ ber.: C, 45.60; H, 4.90; Rh, 24.42%).

IX: Zers. Pkt. 255 °C. Äquivalentleitfähigkeit: Λ 74 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. (Gef.: C, 46.71; H, 5.48; Rh, 23.88. $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{F}_6\text{P}_2\text{Rh}_2\text{S}$ ber.: C, 46.38; H, 5.19; Rh, 24.08%).

Darstellung von $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CH}_3)\text{Rh}(\mu\text{-PMe}_2)_2\text{Rh}(\text{I})\text{C}_5\text{Me}_5]$ (X)

Eine Lösung von 150 mg (0.25 mmol) II in 5 ml Benzol wird mit 356 mg (2.5 mmol) CH_3I versetzt und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt bereits ein orangefarbener Niederschlag aus. Lösungsmittel und überschüssiges Methyljodid werden im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Toluol (-78°C) umkristallisiert. Rote Kristalle. Ausbeute 124 mg (67%). Schmp. 173 °C (Zers.). MS: m/e (I_T) 740 (2; M^+), 664 (87; $M^+ - \text{PMe}_3$), 612 (36; $M^+ - \text{HI}$), 598 (37; $M^+ - \text{CH}_3\text{I}$), 597 (100; $M^+ - \text{CH}_4 - \text{I}$), 441 (28; $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{I}^+$), 365 (51; $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhI}^+$), 237 (31; $\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{Rh}^+$). (Gef.: C, 40.57; H, 6.29; Rh, 27.50. $\text{C}_{25}\text{H}_{45}\text{IP}_2\text{Rh}_2$ ber.: C, 40.56; H, 6.13; Rh, 27.80%).

Darstellung der Komplexe $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{H})\text{Rh}(\mu\text{-PMe}_2)_2\text{Rh}(\text{L})\text{C}_5\text{Me}_5]\text{PF}_6$ (XI–XIV)

Eine Lösung von 150 mg (0.2 mmol) VI in 5 ml Methanol wird mit 1.0 mmol L (0.5 mmol für $\text{L} = \text{CNBu}^t$) versetzt und 15 h bei Raumtemperatur ($\text{L} = \text{PMe}_3$, PMe_2H), 2 Tage ($\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$) bzw. 15 h bei 60 °C ($\text{L} = \text{CNBu}^t$) gerührt. Nach Abkühlung der Lösung und Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand in 5 ml Aceton gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktiv. stufe V) chromatographiert. Das Eluat wird auf wenige ml eingengt und mit Ether versetzt. Es bilden sich gelbe Kristalle, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 45% (für XIII) und 80–85% (für XI, XII, XIV).

XI: Zers. Pkt. 190 °C. Äquivalentleitfähigkeit: Λ 82 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. (Gef.: C, 39.38; H, 6.39; Rh, 24.90. $\text{C}_{27}\text{H}_{52}\text{F}_6\text{P}_4\text{Rh}_2$ ber.: C, 39.53; H, 6.93; Rh, 25.09%).

XII: Zers. Pkt. 210 °C. Äquivalentleitfähigkeit: Λ 80 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. (Gef.: C, 37.66; H, 6.17; Rh, 25.12. $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{F}_6\text{P}_4\text{Rh}_2$ ber.: C, 38.73; H, 6.25; Rh, 25.52%).

XIII: Zers. Pkt. 190 °C. Äquivalentleitfähigkeit: Λ 82 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. (Gef.: C, 37.66; H, 6.08; Rh, 23.96. $\text{C}_{27}\text{H}_{52}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_4\text{Rh}_2$ ber.: C, 37.34; H, 6.04; Rh, 23.70%).

XIV: Zers. Pkt. 180 °C. Äquivalentleitfähigkeit: Λ 98 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. (Gef.: C, 41.94; H, 6.21; N, 1.57; Rh, 24.43. $\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{F}_6\text{NP}_3\text{Rh}_2$ ber.: C, 42.10; H, 6.33; N, 1.69; Rh, 24.87%).

Darstellung der Komplexe $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-HC=NR})]\text{PF}_6$ (XV, XVI)

Eine Lösung von 150 mg (0.2 mmol) VI in 5 ml Methanol wird mit 0.5 mmol CNR versetzt und 15 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen der Lösung erfolgt die weitere Aufarbeitung wie für XI–XIV beschrieben. Gelbe Kristalle. Ausbeute 75–85%.

XV: Zers. Pkt. 295 °C. Äquivalentleitfähigkeit: Λ 83 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹. (Gef.: C, 40.01; H, 6.06; N, 1.68; Rh, 26.44. C₂₆H₄₆F₆NP₃Rh₂ ber.: C, 39.76; H, 5.90; N, 1.78; Rh, 26.20%).

XVI: Zers. Pkt. 230 °C. Äquivalentleitfähigkeit: Λ 81 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹. (Gef.: C, 44.18; H, 5.82; N, 1.58; Rh, 24.55. C₃₁H₄₈F₆NP₃Rh₂ ber.: C, 43.94; H, 5.71; N, 1.65; Rh, 24.29%).

Reaktion von VI mit KCN

Eine Lösung von 74 mg (0.1 mmol) VI in 5 ml Methanol wird mit 38 mg (0.5 mmol) KCN versetzt und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand wird mit Pentan extrahiert und die Pentan-Lösung filtriert. Nach Eindampfen des Filtrats verbleiben rote Kristalle, die NMR-spektroskopisch als II identifiziert werden. Ausbeute nahezu quantitativ.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln sowie der Firma Degussa AG für wertvolle Chemikalienspenden. Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis sind wir für NMR-Messungen, Frau U. Neumann und Frau R. Schedl für Elementaranalysen sehr zu Dank verbunden.

Literatur

- 1 H. Werner, B. Klingert und A.L. Rheingold, *Organometallics*, im Druck.
- 2 H. Werner und W. Hofmann, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3481.
- 3 (a) H. Werner und W. Hofmann, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 158; (b) H. Werner, W. Hofmann, R. Zolk, L.F. Dahl, J. Kocal und A. Kühn, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 173.
- 4 H. Werner, R. Zolk und W. Hofmann, *J. Organomet. Chem.*, 302 (1986) 65.
- 5 B. Klingert und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) C47.
- 6 B.K. Teo, M.B. Hall, R.F. Fenske und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 3103.
- 7 (a) M.S. Arabi, R. Mathieu und R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.*, 177 (1979) 199; (b) R. Poilblanc, *Inorg. Chim. Acta*, 62 (1982) 75.
- 8 A. Wojcicki, *Inorg. Chim. Acta*, 100 (1985) 125.
- 9 (a) H. Werner und R. Zolk, *Organometallics*, 4 (1985) 601; (b) R. Zolk und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 233.
- 10 K. Fauvel, R. Mathieu und R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 976.
- 11 (a) P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229; (b) A.J. Carty, *Adv. Chem. Ser.*, 196 (1982) 163; zit. Lit.
- 12 (a) M.R. Churchill, D.G. DeBoer und F.J. Rotella, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1843; (b) C.P. Casey und R.M. Bullock, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) 245.
- 13 W.A. Herrmann, J. Plank, M.L. Ziegler und B. Balbach, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5906.
- 14 R.G. Finke, G. Gaughan, C. Pierpont und J.H. Noordik, *Organometallics*, 2 (1983) 1481.
- 15 (a) R.G. Finke, G. Gaughan, C. Pierpont und M.E. Cass, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1394; (b) P.E. Kreter und D.W. Meek, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 319; (c) R.A. Jones, T.C. Wright, J.T. Atwood und W.E. Hunter, *Organometallics*, 2 (1983) 470.
- 16 (a) D.W. Meek und T.J. Mazanek, *Acc. Chem. Res.*, 14 (1981) 266; (b) G.G. Mather, A.J. Pidcock und G.J.N. Rapsey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2095.
- 17 (a) D.F. Christian, H.C. Clark und R.F. Stepaniak, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) 209; (b) M. Ciriano, M. Green, D. Gregson, J.A.K. Howard, J.L. Spencer, F.G.A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1294; (c) M.I. Bruce, R.C. Wallis, *J. Organomet. Chem.*, 164 (1979) C6.
- 18 (a) D.W. Prest, M.J. Mays und P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 2021; (b) R.D. Adams, D.F. Foust und B.E. Segmüller, *Organometallics*, 2 (1983) 308, zit. Lit.