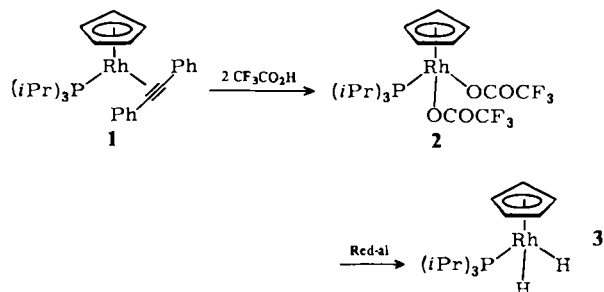


**$(\mu\text{-H})_3[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhP}(\text{iPr})_3]_2^+$
Ein (Rh—Rh)-Zweikernkomplex
mit drei verbrückenden Hydridoliganden**

Von Helmut Werner* und Justin Wolf

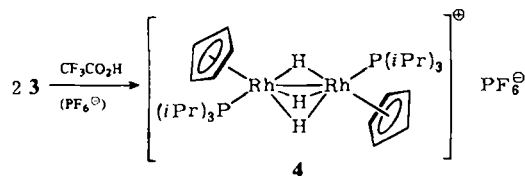
Hydrido(phosphan)rhodium-Verbindungen spielen als Katalysatoren oder als Zwischenstufen bei katalytischen Hydrierungen (z. B. mit $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$) eine wichtige Rolle^[1]. Wir haben uns kürzlich für das Verhalten der Lewis-basischen Alkin(phosphan)-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{R}_2)\text{P}(\text{iPr})_3$ gegenüber Brønsted-Säuren interessiert^[2] und im Zusammenhang damit versucht, den Dihydrido(phosphan)-Komplex **3** aus $\text{RhClH}_2[\text{P}(\text{iPr})_3]_2$ ^[3] und NaC_5H_5 herzustellen. Bei dieser Umsetzung entsteht jedoch nur wenig **3**.

Eine andere Methode erwies sich als wesentlich günstiger: Verbindung **1**, die in Et_2O mit äquimolaren Mengen $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CPh}=\text{CHPh})(\text{OCOCF}_3)_2\text{P}(\text{iPr})_3$ reagiert^[2], bildet mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ im Überschuß bei 40°C den Bis(trifluoracetato)-Komplex **2** [¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 6.09$ (d × d, $J_{\text{PH}} = 1.7$, $J_{\text{RhH}} = 0.6$ Hz (C_5H_5)); IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 1680$ cm^{-1}]. Die Umsetzung von **2** mit $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ („Red-al“) in Toluol/Ether bei 20°C ergibt mit 36% Ausbeute die farblose, unterhalb Raumtemperatur schmelzende und sehr luftempfindliche Dihydridorhodium-Verbindung **3** [¹H-NMR (C_6H_6): $\delta = 5.55$ (m (C_5H_5)), -14.73 (d × d, $J_{\text{PH}} = 33.5$, $J_{\text{RhH}} = 27.5$ Hz (RhH_2)); IR (Hexan): $\nu(\text{RhH}) = 2045$ cm^{-1}]. Auf ähnliche Weise, ausgehend von $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{OCOCCH}_3)_2\text{PMe}_3$ bzw. $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCl}_2\text{PPh}_3$, hatten Maitlis et al.^[4a] bzw. Bergman et al.^[4b] kürzlich die Komplexe $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhH}_2\text{PR}_3$ ($\text{R} = \text{Me}$ bzw. Ph) und wir^[4c], ausgehend von $\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{OCOCF}_3)_2\text{PR}_3$, die Komplexe $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuH}_2\text{PR}_3$ ($\text{R}_3 = \text{Me}_3$, MePh_2 , Ph_3) synthetisiert.



Während **3** gegenüber Alkenen (z. B. C_2H_4) oder Alkinen (z. B. C_2H_2 , C_2Ph_2) unter Normalbedingungen inert ist, tritt mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ in Methanol bei Gegenwart von NH_4PF_6 eine rasche Reaktion ein. Unter H_2 -Entwicklung bildet sich der violette kristalline Feststoff **4**, der kurzzeitig luftstabil, dessen Lösung jedoch leicht zersetzlich ist. Elementaranalysen, Leitfähigkeit (in MeOH : $\Lambda = 103$ $\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$) und NMR-Daten bestätigen die Zusammensetzung. Strukturbeweisend ist neben dem ¹H-NMR-Spektrum [(CD_3NO_2) : $\delta = 5.64$ (d, $J_{\text{PH}} = 1.1$ Hz (C_5H_5)), -17.75 (t × t, $J_{\text{PH}} = 13.1$, $J_{\text{RhH}} = 13.1$ Hz (RhH_3Rh))] vor allem das ³¹P-NMR-Spektrum (in CD_3NO_2). Es zeigt für die Phosphan-P-Atome bei $\delta = 80.22$ ein 6-Linien-Signal, das einem XAA'X'-Spinsystem ($\text{A}, \text{A}' = \text{Rh}$; $\text{X}, \text{X}' = \text{P}$) entspricht; die Kopplungskonstanten betragen $^1J_{\text{RhP}} = 141.1$, $^3J_{\text{RhP}} = 1.8$, $J_{\text{RhRh}} = 11.4$ Hz.

4 ist unseres Wissens der erste (Rh—Rh)-Zweikernkomplex mit drei verbrückenden Hydridoliganden. Unter Be-



rücksichtigung einer M—M-Bindung erreicht jedes Rhodiumatom (in der Oxidationsstufe III) die 18-Elektronenkonfiguration. Von Iridium(III) ist das Kation $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ir})_2(\mu\text{-H})_3]^+$ mit sehr kurzem Ir—Ir-Abstand bekannt; ihm an die Seite können die zweikernigen Rhodiumkationen $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh})_2(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-OCOR})]^+$ und $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-OCOR})_2]^+$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, CF_3) gestellt werden^[5]. Reaktivität und Strukturdaten dieser Komplexe weisen darauf hin^[5], daß die Hydridobrücken die Zweikernstruktur stabilisieren, was zweifellos auch für **4** zutrifft.

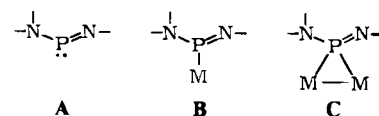
Eingegangen am 15. Dezember 1981 [Z 62]

- [1] G. W. Parshall: *Homogeneous Catalysis*, Wiley-Interscience, New York 1980.
- [2] H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, *Chem. Ber.*, im Druck; siehe J. Wolf, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1981.
- [3] J. Wolf, unveröffentlicht; Herstellung analog zu $\text{RhClH}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$: H. L. M. van Gaal, J. M. J. Verlaak, T. Posno, *Inorg. Chim. Acta* 23 (1977) 43.
- [4] a) K. Isobe, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 2003; b) R. Bergman, persönliche Mitteilung; c) H. Werner, H. Kletzin, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) 289.
- [5] P. M. Maitlis, *Chem. Soc. Rev.* 10 (1981) 1, zit. Lit.

λ^3 -Phosphazene als brückenbildende η^1 -Liganden**

Von Otto J. Scherer*, Rainer Konrad, Ernst Guggolz und Manfred L. Ziegler

In Analogie zu Metall-Komplexen mit z. B. CO- oder RNC-Liganden sollten auch die λ^3 -Phosphazene **A** [Amino(imino)phosphane] sowohl zu terminaler (**B**) als auch zu verbrückender (**C**) Koordination fähig sein.



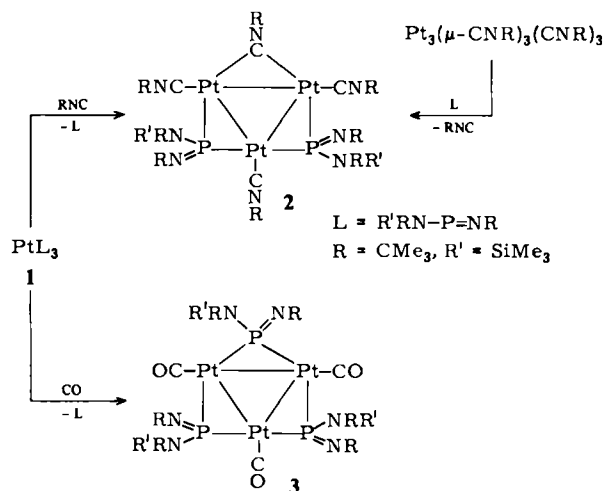
Die bisher strukturanalytisch charakterisierten Phosphazenenkomplexe^[1,2] mit Liganden des Typs **A** weisen ausnahmslos die endständige Ligandenanordnung **B** auf. Aus PtL_3 ^[2] und Isocyaniden bzw. Kohlenmonoxid lassen sich mit guter Ausbeute die Platin-Dreikerncluster **2** und **3** herstellen, bei denen jetzt erstmals die μ -P-Koordination **C** einer $\sigma^2\lambda^3$ -Phosphorverbindung^[3] realisiert wurde.

2, das auch aus $\text{Pt}_3(\mu\text{-CNR})_3(\text{CNR})_3$ ^[4] und λ^3 -Phosphazen **L** erhältlich ist, bildet orange Kristalle, die in Benzol, Ether und Dichlormethan gut, in Pentan mäßig löslich sind. **3** ist in Benzol kaum, in CCl_4 sowie CH_2Cl_2 mäßig löslich (wobei sich **3** schneller als **2** zersetzt). Im IR-Spektrum findet man die RNC-Banden von **2** (in CH_2Cl_2) bei

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, R. Konrad
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 30 49, D-6750 Kaiserslautern
Prof. Dr. M. L. Ziegler, E. Guggolz
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[*] Prof. Dr. H. Werner, J. Wolf
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg



2150 vs, 2080 w (terminal) und 1775 s, 1730 Sh cm^{-1} (beide br., verbrückend). Bei **3** (KBr-Preßling) erscheint νCO erwartungsgemäß im Bereich für terminale Liganden (2045 vs, 2000 w, 1980 Sh cm^{-1}). Die Kristallstrukturanalyse bestätigt die Struktur von **2** und **3** (Fig. 1).

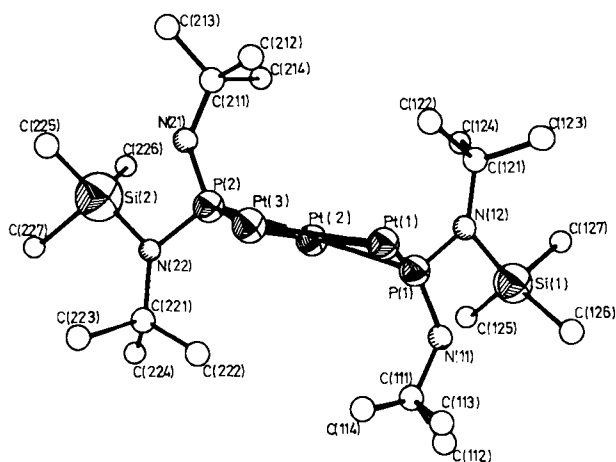


Fig. 1. ORTEP-Darstellung des Pt_3 -Komplexes **2** (Seitenansicht ohne RNC-Liganden; thermische Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Wichtigste Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$ der μ_2, η^1 -Phosphazenen-Liganden: P(1)—Pt(1) 231.9(6), P(1)—Pt(2) 233.8(7), P(2)—Pt(2) 236.8(8), P(2)—Pt(3) 231.9(7), P(1)—N(11) 157.7(3), P(1)—N(12) 166.0(2), P(2)—N(21) 151.2(3), P(2)—N(22) 169.6(3), N(11)—P(1)—N(12) 97.3(1), N(21)—P(2)—N(22) 95.8(2); Winkelsumme an N(12) 359.9, N(22) 358.8.

Bei **2** und **3** weichen Abstände und Winkel des vergleichbaren Cluster-Gerüstteils nur geringfügig von denen in $\text{Pt}_3(\mu\text{-CNR})_3(\text{CNR})_3$ ^[4] ab. Figur 1 veranschaulicht sowohl die *trans*-Anordnung beider Iminogruppen als auch die für den Platzwechsel der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe (NMR-spektroskopisch leicht nachweisbar) notwendige *trans*-Konfiguration der Reste an der $\text{P}=\text{N}$ -Bindung. Verglichen mit freiem L (104.9°)^[12] und PtL_3 (Mittelwert ca. 104°)^[2] weist L in **2** ungewöhnlich kleine NPN-Winkel (Mittelwert 96.5°) auf. Bei **3** beobachtet man eine geringfügige Aufweitung (Mittelwert 101.5°) dieses Winkels; die *P*-Imino-gruppen sind *trans/cis/trans* zueinander angeordnet.

Im Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigt **2** ($\delta = 286.7$) gegenüber dem nicht koordinierten λ^3 -Phosphazenen L ($\delta = 327.5$) eine schwache, **3** ($\delta = 237.3$) eine stärkere Hochfeldverschiebung.

Eingegangen am 22. September 1981 [Z 64]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 730–738

- [1] S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* 142 (1977) 185, 195.
[2] O. J. Scherer, R. Konrad, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* 115 (1982) 414.
[3] Übersicht: E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* 10 (1980) 194.
[4] M. Green, J. A. K. Howard, M. Murray, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1509.
[12] S. Pohl, *Angew. Chem.* 88 (1976) 723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 687.

Ein neuer anionischer, fünffach koordinierter Tris(trichlorostannato)platin(II)-Komplex**

Von Alberto Albinati, Ralph Nägeli,
Heinz Rügger und Paul S. Pregosin*

Trichlorostannato-Komplexe von Pt^{II} dienen als Katalysatoren für Hydrierungen und Hydroformylierungen^[1]. Zwar ist ihre genaue Zusammensetzung nicht bekannt, doch weiß man, daß ein optimaler Katalysator erhalten wird, wenn das Verhältnis Sn : Pt größer als fünf ist; demzufolge könnten Poly(trichlorostannato)-Derivate bedeutsam sein. Mono- und Bis(trichlorostannato)platin(II)-Komplexe mit tertiären Phosphan- oder Arsan-Liganden sind – wie wir kürzlich zeigten – in Lösung stabil^[4,6]; wir berichten nun über Synthese und Charakterisierung des Anions



das als Bis(triphenylphosphorandiyl)ammonium-Salz ($\text{N}(\text{PPh}_3)_2^\oplus$, PPN) isoliert wurde.

Die PPN-Salze von **1** und seinem AsEt_3 -Analogon **2** können einfach durch Reaktion von *cis*- $[\text{PtCl}_2\text{L}_2]$ mit SnCl_2 (Molverhältnis 1 : 3) in Aceton hergestellt werden; sie wurden über folgende NMR-Daten charakterisiert: PPN-Salz von **1** (CDCl_3 , -40°C): $\delta(^{119}\text{Sn}) = -67$, $\delta(^{195}\text{Pt}) = -5364$, $\delta(^{13}\text{C}) = 19.7$, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{119}\text{Sn}) = 19037$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 17504$ Hz; PPN-Salz von **2** ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -70°C): $\delta(^{119}\text{Sn}) = -79$, $\delta(^{195}\text{Pt}) = -5400$, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{119}\text{Sn}) = 19788$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 18115$ Hz.

Interessanterweise beträgt beim verwandten $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{PEt}_3)_2]^\ominus$, für das wir die gleiche Struktur annehmen wie für **1**, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ nur 1460 Hz; die Pt- und Sn-NMR-Daten sind denen von **1** und **2** ähnlich. $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ ist im Vergleich zu der entsprechenden Kopplungskonstante der *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2]$ -Komplexe (2400–2600 Hz) relativ klein; sie ist auch viel kleiner als die für den fünffach koordinierten vierzähligen Chelatkomplex $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{P}(o\text{-AsPh}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$ (2014 Hz), in dem P und Sn pseudoaxiale Positionen einnehmen. Dies alles deutet auf eine schwache Pt—P-Bindung im Anion $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{PEt}_3)_2]^\ominus$.

Das Pt-Atom in **1** ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert (Fig. 1), wobei die AsMe_3 -Liganden sich in axialen Positionen befinden. Die PtSn-Bindungen sind mit $260.2 \pm 2.0(1)$ pm (Durchschnittswert) etwas länger als die äquatorialen PtSn-Bindungen in $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3]^{3\ominus}$ **3** (257.2)^[10] und wesentlich länger als die PtSn-Bindung in $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{PhC}(\text{NH}_2)=\text{NOH})(\text{PEt}_3)]$ **4** (250.1)^[11]. Der durchschnittliche PtAs-Abstand in **1** ist im Vergleich zu dem in *sym-trans*- $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{AsMe}_3)_2]$ (230.8) und *trans*-

[*] Priv.-Doz. Dr. P. S. Pregosin, H. Rügger
Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätsstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Prof. A. Albinati, R. Nägeli
Istituto di Chimica Farmaceutica dell'Università
I-20133 Milano (Italien)

[**] H. R. dankt der ETH für ein Stipendium.