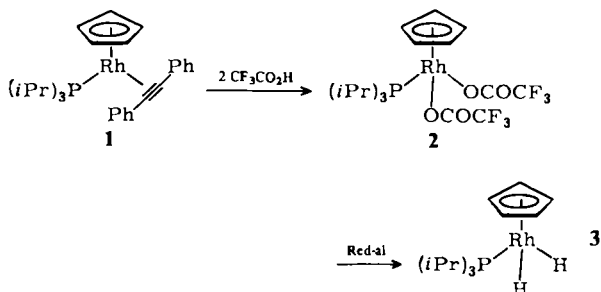


**$(\mu\text{-H})_3[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhP}(\text{iPr})_3]_2^+$
Ein (Rh—Rh)-Zweikernkomplex
mit drei verbrückenden Hydridoliganden**

Von Helmut Werner* und Justin Wolf

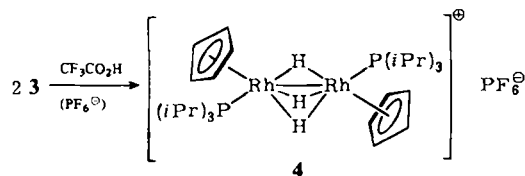
Hydrido(phosphan)rhodium-Verbindungen spielen als Katalysatoren oder als Zwischenstufen bei katalytischen Hydrierungen (z. B. mit $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$) eine wichtige Rolle^[1]. Wir haben uns kürzlich für das Verhalten der Lewis-basischen Alkin(phosphan)-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{R}_2)\text{P}(\text{iPr})_3$ 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 $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{OCOCF}_3)_2\text{PMe}_3$ 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.

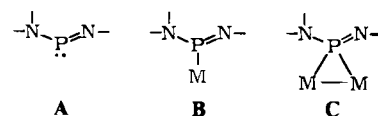
Eingegangen am 15. Dezember 1981 [Z 62]

- [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