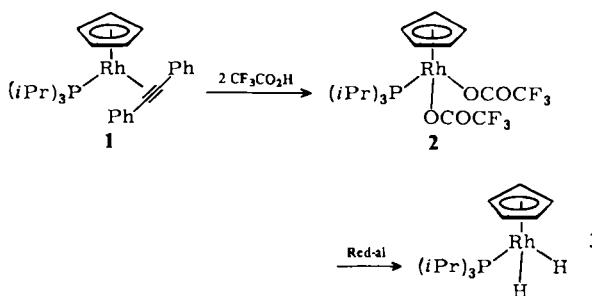


$(\mu\text{-H})_3\text{C}_5\text{H}_5\text{RhP}(i\text{Pr})_3$ ²⁺:
Ein (Rh—Rh)-Zweikernkomplex
mit drei verbrückenden Hydridoliganden

Von Helmut Werner* und Justin Wolf

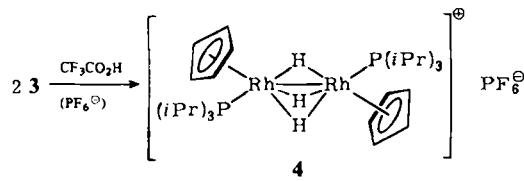
Hydrido(phosphan)rhodium-Verbindungen spielen als Katalysatoren oder als Zwischenstufen bei katalytischen Hydrierungen (z. B. mit Rh(PPh₃)₃Cl) eine wichtige Rolle^[1]. Wir haben uns kürzlich für das Verhalten der Lewis-basischen Alkin(phosphan)-Komplexe C₅H₅Rh(C₂R₂)P(iPr)₃ gegenüber Brønsted-Säuren interessiert^[2] und im Zusammenhang damit versucht, den Dihydrido(phosphan)-Komplex 3 aus RhClH₂[P(iPr)₃]₂^[3] und NaC₅H₅ herzustellen. Bei dieser Umsetzung entsteht jedoch nur wenig 3.

Eine andere Methode erwies sich als wesentlich günstiger: Verbindung 1, die in Et₂O mit äquimolaren Mengen CF₃CO₂H zu C₅H₅Rh(CPh=CHPh)(OCOCF₃)P(iPr)₃ reagiert^[2], bildet mit CF₃CO₂H im Überschuß bei 40 °C den Bis(trifluoracetato)-Komplex 2 [¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.09 (d × d, J_{PH} = 1.7, J_{RhH} = 0.6 Hz (C₅H₅)); IR (KBr): ν(CO) = 1680 cm⁻¹]. Die Umsetzung von 2 mit Na[AlH₂(OC₂H₄OMe)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 (C₆H₆): δ = 5.55 (m (C₅H₅)), -14.73 (d × d, J_{PH} = 33.5, J_{RhH} = 27.5 Hz (RhH₂)); IR (Hexan): ν(RhH) = 2045 cm⁻¹]. Auf ähnliche Weise, ausgehend von C₅Me₅Rh(OCOCH₃)₂PM₃ bzw. C₅Me₅RhCl₂PPh₃, hatten Maitlis et al.^[4a] bzw. Bergman et al.^[4b] kürzlich die Komplexe C₅Me₅RhH₂PR₃ (R = Me bzw. Ph) und wir^[4c], ausgehend von C₆Me₆Ru(OCOCF₃)₂PR₃, die Komplexe C₆Me₆RuH₂PR₃ (R₃ = Me₃, MePh₂, Ph₃) synthetisiert.



Während 3 gegenüber Alkenen (z. B. C₂H₄) oder Alkinen (z. B. C₂H₂, C₂Ph₂) unter Normalbedingungen inert ist, tritt mit CF₃CO₂H in Methanol bei Gegenwart von NH₄PF₆ eine rasche Reaktion ein. Unter H₂-Entwicklung bildet sich der violette kristalline Feststoff 4, der kurzzeitig luftstabil, dessen Lösung jedoch leicht zersetzt. Elementaranalysen, Leitfähigkeit (in MeOH: A = 103 cm²Ω⁻¹mol⁻¹) und NMR-Daten bestätigen die Zusammensetzung. Strukturbeweisend ist neben dem ¹H-NMR-Spektrum [(CD₃NO₂): δ = 5.64 (d, J_{PH} = 1.1 Hz (C₅H₅)), -17.75 (t × t, J_{PH} = 13.1, J_{RhH} = 13.1 Hz (RhH₂Rh)) vor allem das ³¹P-NMR-Spektrum (in CD₃NO₂). Es zeigt für die Phosphan-P-Atome bei δ = 80.22 ein 6-Linien-Signal, das einem XAA'X'-Spinsystem (A,A' = Rh; X,X' = P) entspricht; die Kopplungskonstanten betragen ¹J_{RhP} = 141.1, ³J_{RhP} = 1.8, ²J_{RhH} = 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 [(C₅Me₅Ir)₂(μ-H)₃]⁺ mit sehr kurzem Ir—Ir-Abstand bekannt; ihm an die Seite können die zweikernigen Rhodiumkationen [(C₅Me₅Rh)₂(μ-H)₂(μ-OCOR)]⁺ und [(C₅Me₅Rh)₂(μ-H)₂(μ-OCOR)₂]⁺ (R = CH₃, CF₃) gestellt werden^[5]. Reaktivität und Strukturdaten dieser Komplexe weisen darauf hin^[5], daß die Hydridobrücke die Zweikernstruktur stabilisieren, was zweifellos auch für 4 zutrifft.

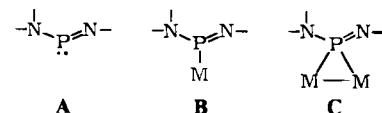
Eingegangen am 15. Dezember 1981 [Z 62]

- [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 RhClH₂[P(C₆H₅)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 Phosphazenkomplexe^[1,2] mit Liganden des Typs A weisen ausnahmslos die endständige Ligandenanordnung B auf. Aus PtL₃ 1^[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 σ^2 , λ^3 -Phosphorverbindung^[3] realisiert wurde.

2, das auch aus Pt₃(μ -CNR)₃(CNR)₃^[4] und λ^3 -Phosphazenen L erhältlich ist, bildet orange Kristalle, die in Benzol, Ether und Dichlormethan gut, in Pentan mäßig löslich sind. 3 ist in Benzol kaum, in CCl₄ sowie CH₂Cl₂ mäßig löslich (wobei sich 3 schneller als 2 zersetzt). Im IR-Spektrum findet man die RNC-Banden von 2 (in CH₂Cl₂) bei

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, R. Konrad
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049, 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