

Chemie polyfunktioneller Moleküle, 81<sup>1)</sup>

## Zur Kenntnis der Reaktionsweisen von Di- $\mu$ -chloro-bis[dicarbonylrhodium(I)] gegenüber *N,N*-Bis(diphenylphosphino)alkylaminen

Jochen Ellermann\*<sup>a</sup>, Gyopár Szucsányi<sup>a</sup> und Eberhard Wilhelm<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg<sup>a</sup>,  
Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen, und

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg<sup>b</sup>,  
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 11. April 1984

Umsetzungen von  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$  (**2**) mit  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}$  (**3a, b**) [ $\text{R} = \text{CH}_3$  (**a**),  $\text{C}_2\text{H}_5$  (**b**)] führen in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur, Lösungsmittel und Molverhältnissen zu den Chelatkomplexen  $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}]_2[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  (**4a, b**) und  $[\text{Rh}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2][\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  (**5a**), den A-Frame-Verbindungen  $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}]_2\text{Cl}_2$  (**6a, b**) und den vierfach verbrückten Komplexen  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2(\text{CO})_2][\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  (**7az, bz**). **6a, b** reagieren mit  $\text{NaBPh}_4$  bzw.  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in CO-Atmosphäre zu den Salzen  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2(\text{CO})_2]\text{X}$  (**7ax–by**) [ $\text{X} = \text{BPh}_4$  (**x**),  $\text{PF}_6$  (**y**)]. In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verliert nur **7ay** unter vermindertem Druck CO und bildet den CO-Brücken-freien Komplex  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2(\text{CO})_2]\text{PF}_6$  (**8ay**).

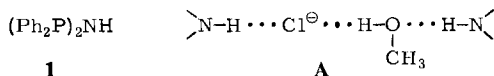
### Chemistry of Polyfunctional Molecules, 81<sup>1)</sup>

#### About the Reaction of Di- $\mu$ -chloro-bis[dicarbonylrhodium(I)] with *N,N*-Bis(diphenylphosphino)alkylamines

$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$  (**2**) reacts with  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}$  (**3a, b**) [ $\text{R} = \text{CH}_3$  (**a**),  $\text{C}_2\text{H}_5$  (**b**)], depending on the reaction temperature, the solvents, and the molar ratios, to give the chelate complexes  $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}]_2[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  (**4a, b**) and  $[\text{Rh}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2][\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  (**5a**), the A-frame compounds  $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}]_2\text{Cl}_2$  (**6a, b**) and the fourfold bridged complexes  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2(\text{CO})_2][\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  (**7az, bz**). With  $\text{NaBPh}_4$  or  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in CO atmosphere **6a, b** form the salts  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2(\text{CO})_2]\text{X}$  (**7ax–by**) [ $\text{X} = \text{BPh}_4$  (**x**),  $\text{PF}_6$  (**y**)]. Under reduced pressure only **7ay**, solved in dichloromethane, loses CO yielding the CO-bridge-free complex  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2(\text{CO})_2]\text{PF}_6$  (**8ay**).

Kürzlich berichteten wir über das komplexchemische Verhalten von Bis(diphenylphosphino)amin,  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$  (**1**)<sup>2–5)</sup> gegenüber Di- $\mu$ -chloro-bis[dicarbonylrhodium(I)] (**2**)<sup>6)</sup>. Wegen der NH-Gruppe, die mit polaren Lösungsmitteln und Anionen häufig Wasserstoffbrückenbindungen eingeht<sup>7–9)</sup>, zeigen Rhodiumkomplexe des Liganden **1** vielfach strukturelle Besonderheiten<sup>6,7)</sup>. So erhält man Koordinationsverbindungen, die fast ausnahmslos Solvatmoleküle in das Kristallgitter einbauen und bei denen die

molekularen oder ionischen Komplexeinheiten im Festzustand über komplizierte Wasserstoffbrückenbindungssysteme<sup>10)</sup>, etwa des Typs **A** assoziiert sind. Uns interessierte nun, inwieweit sich Bildungstendenz und Reaktionsverhalten für derartige Komplexe ändern, wenn man die (NH)-Gruppierung durch (NCH<sub>3</sub>)- und (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-Gruppen ersetzt, d. h. welche Komplexe entstehen, wenn man unter analogen Bedingungen **2** mit den *N,N*-Bis(diphenylphosphino)alkylaminen **3a, b** reagieren läßt.



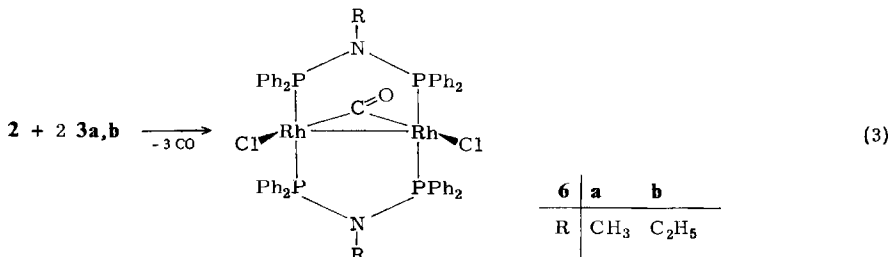
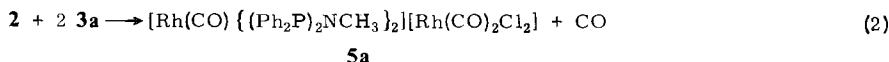
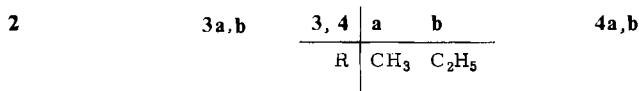
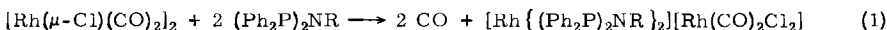
## Resultate und Diskussion

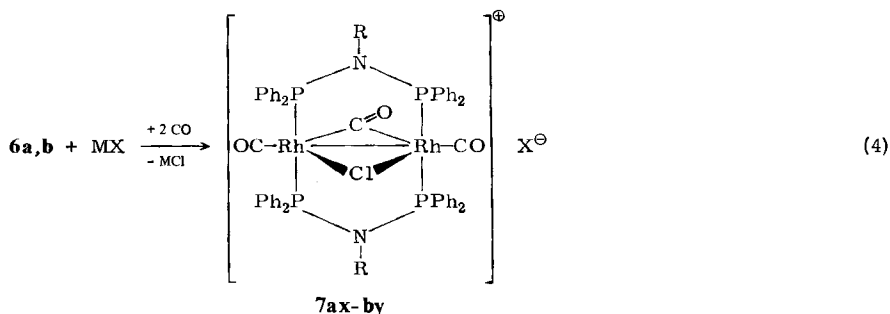
### 1. Darstellung und Reaktionsverhalten

Setzt man **2** mit **3a, b** in Methanol im Molverhältnis 1 : 2 bei Raumtemperatur um, so bilden sich gemäß Gl. (1) die gelben Salze **4a, b** mit quadratisch-planarem Anion und Kation. Wird die Reaktion dagegen in *Benzol* durchgeführt, so entsteht mit **3a** überraschenderweise das orangefarbene, CO-haltige **5a** [Gl. (2)], während **3b** entsprechend Gl. (1) reagiert.

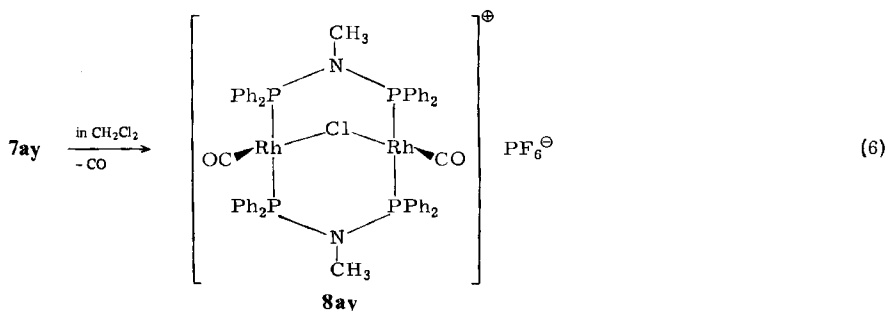
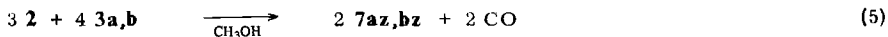
In *siedendem Methanol* setzen sich dagegen **2** und **3a, b** zu den A-Frame-Komplexen **6a, b** um [Gl. (3)]. Leitet man bei Raumtemperatur Kohlenmonoxid durch eine Suspension von **6a, b** und NaBPh<sub>4</sub> bzw. NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in Methanol, so bilden sich die 1:1-Elektrolyte **7ax–by**, [Gl. (4)]. In Methanol reagieren **2** und **3a, b** schließlich auch im Molverhältnis 3 : 4, und bei gleichzeitigem Einleiten von Kohlenmonoxid entstehen gemäß Gl. (5) die Salze **7az, bz**. Beim Rückflußerhitzen in Dichlormethan eliminiert **7ay** CO und bildet den lediglich chloridverbrückten Komplex **8ay** [Gl. (6)].

Ganz allgemein läßt sich feststellen, daß **3a, b** im Vergleich mit **1** ein teilweise anderes Reaktionsverhalten zeigen. So wurden bei **1** bisher keine Parallelen zu den Reaktionen (1) und (2) beobachtet, wohl aber für die Umsetzungen (3) – (5). Der Einbau von Sol-





M <sup>⊕</sup>	X <sup>⊖</sup>	7	ax	bx	ay	by	az	bz
Na <sup>⊕</sup>	BPh <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	R	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
NH <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	PF <sub>6</sub> <sup>⊖</sup>	X <sup>⊖</sup>	BPh <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>		PF <sub>6</sub> <sup>⊖</sup>		[cis-Rh(CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>⊖</sup>	



vatmolekülen unterbleibt erwartungsgemäß bei den Rhodium(I)-Komplexen mit **3a,b**. Die Komplexe mit den Liganden **3a,b** sind in polaren Solventien wesentlich besser löslich als die homologen Derivate mit **1<sup>6</sup>**.

Leitfähigkeitsmessungen in Dichlormethan bzw. Aceton weisen **4a,b**, **5a**, **7ax-bz** und **8ay** als 1:1-Elektrolyte aus. Für **6a,b** wurde der molekulare Bau durch FD-Massenspektren bewiesen.

## 2. Spektrometrische Ergebnisse

Während die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (siehe Experimenteller Teil) nur die Zusammensetzungen der Verbindungen bestätigen, folgen die Strukturen der Komplexe vorwiegend aus den <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR- (siehe Experimenteller Teil) und den IR-, FIR- und Raman-Daten (Tab. 1–4).

Die Substanzen zeigen nur in wenigen Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Aceton eine ausreichende Löslichkeit. Bei **7bx** und **7by** war sie jedoch auch in diesen Lösungsmitteln für die Aufnahme von <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-PFT-Spektren ungenügend. Wegen der

nicht allzu großen Löslichkeit aller Komplexe konnten  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nur bei Raumtemperatur aufgenommen werden.

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **4a, b** zeigen entsprechend einer quadratisch-planaren Struktur der Kationen jeweils ein Singulett bei  $\delta = 65$ , das durch Kopplung mit  $^{103}\text{Rh}$  ( $I = 1/2$ ) zum Dublett aufgespalten ist. Die Kopplungskonstante von etwa 120 Hz ist charakteristisch für derartige Komplexe<sup>7)</sup>. Auch das fünffach koordinierte Carbonyl-Kation in **5a** zeigt entsprechend vier magnetisch äquivalenten P-Atomen ein ähnliches  $^{31}\text{P}$ -Signal. Als Struktur kommt demgemäß ein tetragonal-pyramidales, mit CO in axialer Position, oder ein fluktuierendes trigonal-bipyramidales Koordinationspolyeder in Frage<sup>11,12)</sup>. Die Kopplungskonstante von etwa 108 Hz<sup>7)</sup> entspricht diesen Erwartungen. Für die A-Frame-Komplexe **6a, b** und für die vierfach verbrückten Kationen der Salze **7a, x – z** und **7bz** werden, in Übereinstimmung mit den Strukturvorschlägen, Multipletts beobachtet, die als AA'A''A'''XX'-Systeme zu analysieren sind<sup>6,7,13–16)</sup>. In erster Näherung läßt sich zwischen den beiden Hauptsignalen<sup>13–16)</sup> eine Rh-P-Kopplung feststellen, die bei den A-Frame-Komplexen charakteristischerweise 124 Hz und bei den vierfach ligandenverbrückten Komplexen 93–99 Hz beträgt<sup>15)</sup>. Beim Kation von **8ay**, das keine Rh–Rh-Bindung mehr aufweist, hat das Multiplett erwartungsgemäß<sup>13)</sup> eine deutlich einfachere Struktur. Von den das Hexafluorophosphat-Anion enthaltenden Salzen (**y**) reichte nur bei **8ay** die Konzentration aus, um Teile des  $\text{PF}_6$ -Septetts eindeutig zu identifizieren.

Die ESR-Spektren der in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelösten Verbindungen **6a, b** und **7ax – bz** ergaben für diese ausnahmslos diamagnetisches Verhalten. Sie stützen das Vorliegen von Metall-Metall-Bindungen in diesen Komplexen.

Bei den Schwingungsspektren der Komplexe wird auf die Wiedergabe der substituentenunabhängigen und der substituentenabhängigen Phenylschwingungen<sup>17,18)</sup> von **3a, b** verzichtet. Lediglich die substituentenabhängige Schwingung P-sens.  $\nu$ <sup>18)</sup>, die bei der Komplexbildung erwartungsgemäß um ca.  $10\text{ cm}^{-1}$  kurzweilig verschoben wird und möglicherweise mit der im gleichen Frequenzbereich auftretenden, intensiven (NC)-Valenzschwingung der Liganden koppelt, findet sich in den Tabellen 1–4. Bemerkenswert erscheint, daß die (NC)-Valenzschwingungsbande bei den Chelatkomplexen **4a, b** und **5a**, im Vergleich zu den freien Liganden **3a, b**<sup>17)</sup>, um etwa  $30–60\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben auftritt, während sie bei den ligandenverbrückten Komplexen **6a, b**, **7ax – bz** um ca.  $10–50\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben wird. Offensichtlich ist sie gegenüber Winkeländerungen am Stickstoff sehr empfindlich, denn mit einer Veränderung des Bindungsgrades ist bei der N-Alkylbindung wohl nicht zu rechnen. Auch hinsichtlich der antisymmetrischen ( $\text{NP}_2$ )-Valenzschwingungsbande unterscheiden sich die Chelat- und ligandenverbrückten Komplexe deutlich. Während diese Bande bei den Chelatkomplexen **4a, b** und **5a** um etwa  $10–25\text{ cm}^{-1}$  langwelliger beobachtet wird als bei den unkoordinierten Verbindungen **3a, b**, tritt sie bei **6a – 8ay** um  $20–40\text{ cm}^{-1}$  kurzweiliger auf. Die symmetrische ( $\text{NP}_2$ )-Valenzschwingungsbande erfährt bei allen Komplexen eine kurzweilige Verschiebung von etwa  $10–30\text{ cm}^{-1}$ .

Die in den Komplexen **4a, b**, **5a** (Tab. 1) und **7az, bz** (Tab. 3,4) enthaltenen quadratisch-planaren *all-cis*- $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ -Anionen können sehr leicht und eindeutig an Hand ihrer  $\nu(\text{CO})$ - und  $\nu(\text{RhCl})$ -Valenzschwingungsbanden identifiziert werden<sup>6,19–22)</sup>. Die  $\delta(\text{RhCO})$ - und  $\nu(\text{RhC})$ -Banden dieses Anions lassen sich nur in den Raman-

Tab. 1. Charakteristische Schwingungsbanden ( $\text{cm}^{-1}$ ) von **4a**, **b** und **5a**

Zuordnung	<b>4a</b>			<b>4b</b>			<b>5a</b>		
	IR/FIR fest <sup>a)</sup>	IR/FIR CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Raman fest <sup>b)</sup>	IR/FIR fest <sup>a)</sup>	IR/FIR Aceton <sup>c)</sup>	Raman fest <sup>b)</sup>	IR/FIR	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Raman fest <sup>b)</sup>
$\nu(\text{CO})(\text{Anion})$	2050 sst 1972 sst	2070 st 1993 sst	2055 s 1973 s	2050 sst 1970 sst	2065 m 1986 m-st	2053 s, br 1972 s, br	2060 sst 1983 sst 1948 sst	2070 st 1995 sst 1978 m-st, Sch	2061 s 1950 sst 1950 s
$\nu(\text{CO})(\text{Kation})$									
$\rho(\text{CH}_2)$	1140 s-m	1150 m	1144 s	1135 m-st,	Aceton-		1135 m-st	1138 s-m	
$\nu(\text{N}-\text{C})$ und	1103 m, Sch	1105 st	1104 m	1125 st	Banden	1131 s	1105 m-st, Sch	1110 m	1102 m, br
P-sens. q	1100 m-st	1100 st		1099 sst		1099 m	1097 st	1099 m	
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	824 m-st	827 st		871 st			838 st 828 st <sup>d)</sup>	835 st	
$\nu_s(\text{NP}_2)$									
$\rho(\text{CH}_2)?$	640 m	640 m	652 s	635 m	632 s-m	639 s	642 m-st	643 m	640 s
$\delta(\text{Rh}-\text{CO})$				603 s	Aceton-				
			569 s-m		Banden	568 s 553 s, br	560 s-m	560 s-m	558 s
$\nu(\text{Rh}-\text{C})$	508 m 452 s-m	510 m LM-Bde.	502 s-m, br 452 s, br	unter Ph- Bde.		507 s-m 459 s, br	510 m	510 m	510 s 461 s
$\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$	322 m-st 290 m-st		322 s-m 308 s-m	325 s-m 291 s-m		325 s 308 s	318 m 290 m		316 s, br

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, Sch = Schulter, m = mittel, s = schwach und br = breit.

a) Fest in KBr, unterhalb  $400\text{ cm}^{-1}$  in Polyethylen. - b) Feste Reinsubstanz. - c) **4b** zersetzt sich langsam in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , daher wurde die Substanz in Aceton vermessen. - d) Kristalleffekt.

Tab. 2. Charakteristische Schwingungsbanden ( $\text{cm}^{-1}$ ) von **6a, b**

Zuordnung	<b>6a</b>			<b>6b</b>		
	IR/FIR fest <sup>a)</sup>	IR/FIR $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Raman fest <sup>b)</sup>	IR/FIR fest <sup>a)</sup>	IR/FIR $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Raman fest <sup>b)</sup>
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1785 Sch <sup>c)</sup> 1778 sst	1785 m-st	1781 s	1775 sst	1786 m-st	1777 s
P-sens. q und $\nu(\text{N}-\text{C})$	1098 sst 1060 sst	1099 m 1060 m	1103 m 1085 Sch	1096 st 1059 st	1100 m 1058 m	1098 s-m 1060 s
$\nu(\text{C}-\text{C})$ $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	870 sst	880 m		925 st 895 m Sch	930 m $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - Bande	
$\nu_3(\text{NP}_2)$ $\delta(\text{Rh}-\text{CO})$	638 sst	638 m-st	656 s	629 st	630 m-st	562 s 546 s
$\nu(\text{Rh}-\text{C})$	480 s	475 s	479 s-m	481 m	485 m	488 s-m 479 s-m
$\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$	318 m-st 283 s-m		328 s 297 s-m	308 m-st 294 s-m		307 s 297 s
$\nu(\text{Rh}-\text{Rh})$	178 s-m		174 m	178 s-m		175 s-m, br

Abkürzungen s. Tab. 1.

<sup>a)</sup> Fest in KBr, unterhalb  $400\text{ cm}^{-1}$  in Polyethylen. – <sup>b)</sup> Feste Reinsubstanz. – <sup>c)</sup> Kristalleffekt.

Spektren eindeutig feststellen, da dort, im Gegensatz zu den IR-Spektren, die Phenylbanden von **3a, b** wegen ihrer sehr geringen Intensität nicht stören. Die Schwingungsspektren von **5a** zeigen die  $\nu(\text{CO})$ -Bande des Kations im Erwartungsbereich<sup>6)</sup> von  $1950\text{ cm}^{-1}$ . **6a, b** stimmen hinsichtlich der Lage der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ - bzw.  $\nu(\text{RhCl})$ -Banden (Tab. 2)<sup>6,11)</sup> mit den durch Röntgenstrukturanalyse abgesicherten A-Frame-Komplexen  $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{CH}_2\text{]}_2\text{Br}_2$ <sup>23)</sup> und  $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Ph}_2\text{P-C}_4\text{H}_4\text{N)}_2\text{Cl}_2$ <sup>24)</sup> völlig überein. Dementsprechend können ihre Strukturen durch Analogieschluß als gesichert angesehen werden. Für **6a, b** und für **7ax – bz** konnten die Rh – Rh-Bindungen noch durch die entsprechenden intensiven Raman-Banden bei etwa  $170\text{ cm}^{-1}$  belegt werden. Die in den Schwingungsspektren von **7ax – bz** (Tab. 3, 4) auftretenden zwei Banden bei etwa 2010 und  $1990\text{ cm}^{-1}$  können eindeutig den (CO)-Valenzschwingungen der beiden endständigen, kationischen CO-Gruppen zugeordnet werden. Entsprechend einer angenäherten  $\text{C}_{2v}$ -Punktsymmetrie der Koordinationspolyeder der Kationen ist die Bande bei  $2010\text{ cm}^{-1}$  auf Grund ihrer geringen IR-Intensität der symmetrischen Schwingung ( $\text{A}_1$ ) der beiden kollinearen, *trans*-ständigen CO-Gruppen zuzuordnen. Als  $\text{A}_1$ -Bande wird sie, trotz der Polarität der CO-Gruppen, auch immer in den Raman-Spektren mit geringer Intensität beobachtet. Auffallend ist nun, daß bei **8ay** diese beiden  $\nu(\text{CO})$ -Banden mit großer und annähernd gleicher Intensität in den IR-Festkörper- und -Lösungsspektren auftreten. Daraus kann für **8ay** gefolgert werden, daß die beiden CO-Gruppen in dessen Kation nicht mehr *trans*-, sondern *cis*-ständig angeordnet sind und das Kation die vorgeschlagene gewinkelte  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie besitzt. Bei **7az, bz** fällt in den IR-Lösungsspektren die langwelligste  $\nu(\text{CO})$ -Absorption des Kations jeweils mit der langwelligsten Bande des [*cis*- $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ ]-Anions zusammen. Insgesamt läßt sich feststellen, daß die Schwingungsspektren der Kationen von **7ax – bz** nicht nur hinsichtlich der  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -, sondern auch bezüglich der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -,  $\delta(\text{RhCO})$ -,  $\nu(\text{RhC})$ -,

Tab. 3. Charakteristische Schwingungsbanden ( $\text{cm}^{-1}$ ) von **7ax**, **x-z** und **8ay**

Zuordnung	<b>7ax</b>		Raman fest <sup>b)</sup>	<b>7ay</b>		Raman fest <sup>b)</sup>
	IR(FIR) fest <sup>a)</sup>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$		IR/FIR fest <sup>a)</sup>	Aceton	
$\nu(\text{CO})$ Kation	2010 m 1992 sst	2020 Sch 2000 sst	2009 s 2000 Sch	2018 Sch 1987 sst	2015 Sch 1998 st	2010 s
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1865 m-st 1855 m <sup>c)</sup>	1881 m	1865 s 1854 s <sup>c)</sup>	1870 m-st	1880 m	1869 s
P-sens. q	1089 m-st	1100 m	1098 s-m	1100 m	Aceton- Banden	1102 s-m
$\nu(\text{N}-\text{C})$	1037 st	1048 m	1030 s-m	1042 m		1031 m
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	888 m-st	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - Bande		894 m-st 835 st		
$\nu(\text{PF}_6)\text{F}_{1u}$				842 m		
$\nu_s(\text{NP}_2)$	640 m	629 s-m	649 s	557 m <sup>d)</sup>		
$\delta(\text{RhCO})$		555 s	564 ss 549 s-m			552 s-m
$\nu(\text{Rh}-\text{C})$	480 s	482 ss	488 s 480 s 450 s			485 s-m 461 s, br
$\nu(\text{Rh}-\text{Cl}-\text{Rh})$	242 s-m 214 m			238 m 210 s-m		
$\nu(\text{Rh}-\text{Rh})$			161 s-m			163 m

Zuordnung	<b>7az</b>		Raman fest <sup>b)</sup>	<b>8ay</b>		Raman fest <sup>b)</sup>
	IR/FIR fest <sup>a)</sup>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$		IR/FIR fest <sup>a)</sup>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	
$\nu(\text{CO})$ Anion	2055 m-st	2072 m-st	2057 s			
$\nu(\text{CO})$ Kation	2010 s, Sch 1985 st	2015 s, Sch 1995 sst	2015 m 1978 s	2000 st 1985 sst	2015 st 1995 sst	1991 s
$\nu(\text{CO})$ Anion	1975 m-st	1995 sst	1974 s			
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1872 m	1880 m	1877 s-m			
P-sens. q	1099 m		1106 m	1095 m-st	1099 st	1100 m
$\nu(\text{N}-\text{C})$	1038 m	1046 m	1033 m	1035 m	1038 st	1027 s-m
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	894 m-st			860 m-st 835 sst	875 st 845 sst	
$\nu(\text{PF}_6)\text{F}_{1u}$				630 m	640 m	
$\nu_s(\text{NP}_2)$	638 m	641 m	656 s			
$\delta(\text{RhCO})$	550 s	557 s	554 m	555 m-st <sup>d)</sup>		553 s-m 517 m
$\nu(\text{Rh}-\text{C})$	470 s	485 s	488 m 456 m 444 Sch	490 s-m	482 s	471 s-m 456 s-m
$\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$	323 m-st, br 294 m-st		309 m 282 s-m			
$\nu(\text{Rh}-\text{Cl}-\text{Rh})$	234 s-m		224 m	282 s-m		
$\nu(\text{Rh}-\text{Rh})$	212 m, br		165 m-st			

Abkürzungen s. Tab. 1.

a) Fest in KBr, unterhalb  $400\text{ cm}^{-1}$  in Polyethylen. — b) Feste Reinsubstanz. — c) Kristalleffekt. — d) Aus Intensitätsgründen mit  $\delta\text{PF}_6(\text{F}_{1u})$ .

$\nu(\text{RhClRh})$ - und  $\nu(\text{RhRh})$ -Banden (Tab. 3, 4) völlig mit den IR- und Raman-Spektren des kürzlich durch Röntgenstrukturanalyse<sup>10)</sup> abgesicherten  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})\text{-}\{\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NH}\}_2(\text{CO})_2]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ <sup>6)</sup> übereinstimmen. Demgemäß sind die Strukturen der Kationen **7ax** – **bz** als gesichert anzusehen. **8ay** zeigt die  $(\text{RhClRh})$ -Valenzschwingungsbande gemäß der Koordinationszahl 4 des Rhodiums bei deutlich höheren Wel-

Tab. 4. Charakteristische Schwingungsbanden ( $\text{cm}^{-1}$ ) von 7b, x-z

Zuordnung	7bx		7by		7bz	
	IR/FIR fest <sup>a)</sup>	Raman fest <sup>b)</sup>	IR/FIR fest <sup>a)</sup>	Raman fest <sup>b)</sup>	IR/FIR fest <sup>a)</sup>	Raman fest <sup>b)</sup>
v(CO)Anion	2002 m	2010 s, Sch	1997 m	2010 s, Sch	2070 m	2053 s-m
v(CO)Kation	1987 st	1998 sst	1976 sst	1996 st	2010 s, Sch	2010 m
v(CO)Anion	1862 m-st	1878 m	1870 st	1875 m	1995 sst	1985 Sch
v(C=O)	1093 m	1100 m	1096 m-st	1099 m	1975 st	1974 m
P-sens. q	1028 m	1040 m	1034 m-st	1039 m	1871 m	1873 m, br
v(N-C)	919 m	922 m	921 m	923 m	1099 m-st	1098 m-st
v(C-C) und	908 m	910 m	909 m-st	911 m-st	1036 m-st	1032 m-st
v <sub>as</sub> (NP <sub>2</sub> )			825 st	848 st	918 m, Sch	918 m
v(PF <sub>6</sub> )F <sub>1u</sub>	628 s-m	628 s-m	628 m	631 m	908 m-st	910 m-st
v(NP <sub>2</sub> )			556 m-st <sup>d)</sup>	561 m	628 m	635 s
δ(RhCO)			475 s			548 m
v(Rh-C)	483 s	492 s			493 m	500 m
					472 s	479 m
						456 m
v(Rh-Cl)						321 m
						297 s
v(Rh-Cl-Rh)	240 m br	240 s, br	243 s-m	232 s-m br		235 Sch
	215 m		208 s-m	216 s-m		215 m-st
v(Rh-Rh)		166 m-st		175 m		166 sst

Abkürzungen s. Tab. 1.

a) Fest in KBr, unterhalb 400  $\text{cm}^{-1}$  in Polyethylen. — b) Reine Festsubstanz. — c) Mit  $\beta(\text{CH})$  der  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Ringe<sup>18)</sup>. — d) Mit  $\alpha(\text{CCC})$  der  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Ringe<sup>18)</sup>. —e) Kristalleffekt. — f) Aus Intensitätsgründen mit  $\delta\text{PF}_6(\text{F}_{1u})$ .



lenzahlen, aber immer noch im gleichen Bereich, wie sie für **2** und  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$  ( $280 - 240 \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet werden. Die in **7ay**, **by** und **8ay** enthaltenen  $\text{PF}_6^-$ -Anionen ( $O_h$ -Symmetrie) wurden durch ihre charakteristische IR-aktive  $\text{PF}_6^-$ -Valenzschwingungsbande ( $\nu_{1u}$ ) bei etwa  $835 \text{ cm}^{-1}$  identifiziert<sup>25)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten. Weiterhin gilt unser Dank der Hoechst AG für die Förderung unserer Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter  $\text{N}_2$ , das über Molekularsieb (400 pm) und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet wurde, durchgeführt. Die Lösungsmittel waren wasserfrei und  $\text{N}_2$ -gesättigt. Die Bestimmung von C, H und N erfolgte durch Mikroelementaranalyse. – IR-Spektren: Zeiss Infrarot-Spektralphotometer IMR 16 und IMR 25. – Raman-Spektren: Varian Cary 82 Laser-Raman-Spektrometer mit Kryptonlaser (Erregerlinie 647.1 nm) bzw. mit Argonlaser (Erregerlinie 514.5 nm) der Fa. Spectra Physics. – FIR-Spektren: Beckman Fourier-Spektralphotometer IR-720. –  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (externer Standard: 85proz. Phosphorsäure): JEOL JNM-P-S 100. –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Standard: TMS): JEOL JNM-PMX 60 Spektrometer. – ESR-Spektren (100 MHz Feldmodulation): JEOL-JM-PE-3X Spektrometer. – Massenspektren: Varian MAT-212. – Leitfähigkeiten: Meßgerät LF 39 der Fa. WTW, Weilheim.

Nach Literaturmethoden wurden die Ausgangsverbindungen **2**<sup>26)</sup>, **3a**<sup>27)</sup> und **3b**<sup>28)</sup> dargestellt.  $\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$  bzw.  $\text{Ph}_2\text{PCL}$  wurden von den Firmen Merck (Darmstadt) bzw. Ventron (Karlsruhe) bezogen und direkt eingesetzt.

*Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']rhodium(I)-[cis-dicarbonyldichlororhodat(II)]* (**4a**): 139 mg (0.36 mmol) **2** und 288 mg (0.72 mmol) **3a** werden in 15 ml Methanol gelöst und 24 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich **4a** als gelber Niederschlag ausscheidet. Er wird abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. **4a** ist in Methanol und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  löslich, unlöslich in Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 339 mg (84%), Zers.-P.  $190^\circ\text{C}$ . –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 65.2$  (d,  $J_{\text{P,Rh}} = 122.1 \text{ Hz}$ ). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.36$  (mc; 40 H, Ph), 2.59 (mc; 6H,  $\text{PN}-\text{CH}_3$ ). – Leitfähigkeit ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $V = 2648 \text{ l mol}^{-1}$ ,  $\mu = 80.5 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{Rh}_2$  (1131.6) Ber. C 55.20 H 4.10 N 2.48 Gef. C 55.29 H 4.21 N 2.08

*Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']rhodium(I)-[cis-dicarbonyldichlororhodat(II)]* (**4b**): 428 mg (1.10 mmol) **2** und 915 mg (2.20 mmol) **3b** werden in 15 ml Methanol gelöst und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Aus der Mutterlauge scheidet sich gelbes **4b** ab. Es wird abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. **4b** ist löslich in Methanol und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mäßig löslich in Aceton und unlöslich in Benzol, Hexan, THF und Diethylether. Ausb. 907 mg (71%), Zers.-P.  $195^\circ\text{C}$ . –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton):  $\delta = 65.3$  (d,  $J_{\text{P,Rh}} = 120.5 \text{ Hz}$ ). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.32$  (mc; 40H, Ph), 3.01 (mc, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.79 (t,  $J = 6.6 \text{ Hz}$ ; 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). – Leitfähigkeit ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $V = 2856 \text{ l mol}^{-1}$ ,  $\mu = 62.1 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{54}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{Rh}_2$  (1159.6) Ber. C 55.93 H 4.35 N 2.42 Gef. C 55.57 H 4.49 N 2.31

*Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']carbonylrhodium(I)-[cis-dicarbonyldichlororhodat(II)]* (**5a**): 234 mg (0.60 mmol) **2** und 486 mg (1.22 mmol) **3a** werden in 15 ml Benzol gelöst und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Aus der orangegelben Lösung fällt mit fortschreitender Reaktion orangegelbes **5a** aus. Es wird abfiltriert und zweimal mit je 10 ml Diethylether gewa-

schen, wobei **5a** eine zitronengelbe Farbe annimmt. Anschließend trocknet man **5a** i. Hochvak. Es löst sich in Methanol und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ist mäßig löslich in Aceton und unlöslich in THF und Diethylether. Ausb. 544 mg (78%), Zers.-P.  $120^\circ\text{C}$ . –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 60.3$  (d,  $J_{\text{P,Rh}} = 108.0$  Hz). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.27$  (mc; 40H, Ph), 2.28 (mc; 6H, PN-CH<sub>3</sub>). – Leitfähigkeit ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $V = 2017$   $\text{lmol}^{-1}$ ,  $\mu = 59.4$   $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{53}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_4\text{Rh}_2$  (1159.6) Ber. C 54.90 H 4.00 N 2.42 Gef. C 54.70 H 4.22 N 2.01

*Bis*[ $\mu$ -*N,N*-bis(diphenylphosphino)methylamin-*P,P'*]- $\mu$ -carbonyl-bis[chlororhodium(I)]-(*Rh-Rh*) (**6a**): 628 mg (1.61 mmol) **2** und 1299 mg (3.25 mmol) **3a** werden in 75 ml Methanol unter Rühren zum Rückflußsieden gebracht. Aus der anfänglich klaren gelben Lösung fällt zunächst **4a** aus, das IR-spektroskopisch identifiziert wurde [ $\nu(\text{CO})$ : 2050 sst,  $1972 \text{ cm}^{-1}$  sst; (KBr)]. **4a** löst sich mit fortschreitender Reaktion wieder. Nach etwa 3 h wird die Lösung rötlich und trüb, wobei sich langsam orangegelbes **6a** ausscheidet. Es wird noch solange unter Rückfluß erhitzt, bis die Niederschlagsmenge konstant bleibt. Nach Abkühlung wird **6a** abfiltriert, mit 10–30 ml kaltem Methanol und 10 ml Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. **6a** ist löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mäßig löslich in Aceton und  $\text{CHCl}_3$  und unlöslich in Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 1696 mg (95%), Zers.-P.  $185^\circ\text{C}$ . –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 71.3$  (AA'A''A'''XX'-Signal,  $J_{\text{P,Rh}} = 124$  Hz). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.58$  (mc; 40H, Ph), 2.29 (mc, 6H, PN-CH<sub>3</sub>). – MS (Felddesorption, 5 kV):  $m/e = 1104$  ( $\text{M}^+$ ). – Leitfähigkeit ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): keine.

$\text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OP}_4\text{Rh}_2$  (1103.6) Ber. C 55.51 H 4.20 N 2.54 Gef. C 55.42 H 4.37 N 2.25

*Bis*[ $\mu$ -*N,N*-bis(diphenylphosphino)ethylamin-*P,P'*]- $\mu$ -carbonyl-bis[chlororhodium(I)]-(*Rh-Rh*) (**6b**): 492 mg (1.27 mmol) **2** und 1048 mg (2.53 mmol) **3b** werden in 70 ml Methanol, wie in der Vorschrift für **6a** beschrieben, zur Reaktion gebracht. Das braune **6b** wird abfiltriert, mit 10 ml Methanol und 20 ml Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. **6b** ist löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mäßig löslich in Aceton und  $\text{CHCl}_3$  und unlöslich in Benzol und Diethylether. Ausb. 1188 mg (83%), Zers.-P.  $245^\circ\text{C}$ . –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 68.1$  (AA'A''A'''XX'-Signal,  $J_{\text{P,Rh}} = 124$  Hz). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.40$  (mc; 40H, Ph), 2.75 (mc; 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.10 (t,  $J = 6.8$  Hz; 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). – MS (Felddesorption, 4 kV):  $m/e = 1132$  ( $\text{M}^+$ ). – Leitfähigkeit ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): keine.

$\text{C}_{53}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OP}_4\text{Rh}_2$  (1131.6) Ber. C 57.06 H 4.52 N 2.51 Gef. C 57.34 H 4.69 N 2.41

*Bis*[ $\mu$ -*N,N*-bis(diphenylphosphino)methylamin-*P,P'*]- $\mu$ -carbonyl- $\mu$ -chloro-bis[carbonylrhodium(I)](*Rh-Rh*)-tetraphenylborat (**7ax**): Durch eine Suspension von 151 mg (0.14 mmol) **6a** in 10 ml Methanol wird bei Raumtemp. unter Rühren CO geleitet. Sobald die Lösung klar geworden ist, werden 47 mg (0.14 mmol) festes  $\text{NaBPh}_4$  hinzugegeben. Man leitet noch weitere 5 min CO durch die Lösung, wobei sich feines zitronengelbes **7ax** abscheidet. Es wird abfiltriert, mit 10–20 ml Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. **7ax** ist löslich in Methanol und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mäßig löslich in  $\text{CHCl}_3$  und Aceton und unlöslich in Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 144 mg (73%), Zers.-P.  $154^\circ\text{C}$ . –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 93.3$  (AA'A''A'''XX'-Signal,  $J_{\text{P,Rh}} = 93$  Hz). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.56$  (mc; 40H, P-Ph), 7.00 (mc, 20H, B-Ph), 2.48 (mc; 6H, PN-CH<sub>3</sub>). – Leitfähigkeit ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $V = 2979$   $\text{lmol}^{-1}$ ,  $\mu = 46.2$   $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{77}\text{H}_{66}\text{BClN}_2\text{O}_3\text{P}_4\text{Rh}_2$  (1443.4) Ber. C 64.07 H 4.61 N 1.94 Gef. C 64.20 H 4.97 N 1.78

*Bis*[ $\mu$ -*N,N*-bis(diphenylphosphino)methylamin-*P,P'*]- $\mu$ -carbonyl- $\mu$ -chloro-bis[carbonylrhodium(I)](*Rh-Rh*)-hexafluorophosphat(V) (**7ay**): 149 mg (0.14 mmol) **6a** werden in 10 ml Methanol suspendiert. Durch diese Suspension wird etwa 10 min CO geleitet. Sobald die Lösung klar geworden ist, werden 28 mg (0.17 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zugegeben. Man leitet noch weitere 10 min CO durch die Lösung, wobei sich gelbes **7ay** abscheidet. Es wird abfiltriert, mit 10–20 ml Diethyl-

ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. **7ay** ist löslich in Aceton, mäßig löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Methanol und unlöslich in Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 108 mg (63%), Zers.-P. 156 °C. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton):  $\delta = 92.4$  (AA'A''A'''XX'-Signal,  $J_{\text{P,Rh}} = 99$  Hz). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.54$  (mc; 40H, Ph), 2.48 (mc; 6H, PN- $\text{CH}_3$ ). – Leitfähigkeit (Aceton, 25 °C):  $V = 1771$   $\text{lmol}^{-1}$ ,  $\mu = 120.5$   $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{53}\text{H}_{46}\text{ClF}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_5\text{Rh}_2$  (1269.1) Ber. C 50.16 H 3.65 N 2.20 Gef. C 49.70 H 3.56 N 1.97

*Bis*[ $\mu$ -N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']- $\mu$ -carbonyl- $\mu$ -chloro-bis[carbonylrhodium(I)](Rh-Rh)-[cis-dicarbonyldichlororhodat(I)] (**7az**): 140 mg (0.36 mmol) **2** und 192 mg (0.48 mmol) **3a** werden in 15 ml Methanol unter Rühren bei Raumtemp. gelöst. Bei einer Wasserbadtemp. von 60 °C wird 15 min CO durch die Lösung geleitet. Sodann kühlt man im CO-Strom auf Raumtemp. ab und läßt die Lösung 20 h unter CO-Atmosphäre stehen. Dabei bilden sich goldgelbe Kristalle von **7az**. Es wird abfiltriert, mit 10 ml Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. **7az** ist löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Methanol, mäßig löslich in Aceton und unlöslich in Benzol und Diethylether. Ausb. 270 mg (83%), Zers.-P. 180 °C. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 93.2$  (AA'A''A'''XX'-Signal,  $J_{\text{P,Rh}} = 96$  Hz). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.53$  (mc; 40H, Ph), 2.27 (mc; 6H, PN- $\text{CH}_3$ ). – Leitfähigkeit ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $V = 2791$   $\text{lmol}^{-1}$ ,  $\mu = 40.7$   $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{55}\text{H}_{46}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_4\text{Rh}_3$  (1354.0) Ber. C 48.79 H 3.42 N 2.07 Gef. C 49.12 H 3.35 N 1.56

*Bis*[ $\mu$ -N,N-bis(diphenylphosphino)ethylamin-P,P']- $\mu$ -carbonyl- $\mu$ -chloro-bis[carbonylrhodium(I)](Rh-Rh)-tetraphenylborat (**7bx**): 95 mg (0.08 mmol) **6b**, 29 mg (0.17 mmol)  $\text{NaBPh}_4$  und CO werden, wie bei **7ax** beschrieben, zur Reaktion gebracht. **7bx** ist löslich in Methanol und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mäßig löslich in  $\text{CHCl}_3$  und Aceton und unlöslich in Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 86 mg (70%), Zers.-P. 168 °C. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.54$  (mc; 40H, P-Ph), 7.04 (mc; 20H, B-Ph), 3.17 (mc; 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.32 (t,  $J = 6.2$  Hz; 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). – Leitfähigkeit ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $V = 4850$   $\text{lmol}^{-1}$ ,  $\mu = 51.4$   $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{79}\text{H}_{70}\text{BClIN}_2\text{O}_3\text{P}_4\text{Rh}_2$  (1471.4) Ber. C 64.49 H 4.79 N 1.90 Gef. C 64.46 H 4.64 N 1.58

*Bis*[ $\mu$ -N,N-bis(diphenylphosphino)ethylamin-P,P']- $\mu$ -carbonyl- $\mu$ -chloro-bis[carbonylrhodium(I)](Rh-Rh)-hexafluorophosphat(V) (**7by**): 116 mg (0.10 mmol) **6b**, 18 mg (0.11 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  und CO werden in 10 ml Methanol auf die bei **7ay** beschriebene Weise zur Reaktion gebracht. **7by** ist löslich in Methanol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mäßig löslich in Aceton und  $\text{CHCl}_3$  und unlöslich in Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 81 mg (61%), Zers.-P. 185 °C. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.54$  (mc; 40H, Ph), 3.16 (mc; 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.10 (t,  $J = 7.0$  Hz; 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). – Leitfähigkeit (Aceton, 25 °C):  $V = 3557$   $\text{lmol}^{-1}$ ,  $\mu = 134.1$   $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{55}\text{H}_{50}\text{ClF}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_5\text{Rh}_2$  (1297.1) Ber. C 50.93 H 3.89 N 2.16 Gef. C 50.69 H 4.07 N 1.99

*Bis*[ $\mu$ -N,N-bis(diphenylphosphino)ethylamin-P,P']- $\mu$ -carbonyl- $\mu$ -chloro-bis[carbonylrhodium(I)](Rh-Rh)-[cis-dicarbonyldichlororhodat(I)] (**7bz**): 160 mg (0.41 mmol) **2**, 227 mg (0.55 mmol) **3b** und CO werden in 15 ml Methanol, wie bei **7az** beschrieben, zur Reaktion gebracht. **7bz** bildet olivgrüne Kristalle. Es ist löslich in Methanol,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mäßig löslich in Aceton und unlöslich in Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 308 mg (81%), Zers.-P. 160 °C. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 93.6$  (AA'A''A'''XX'-Signal,  $J_{\text{P,Rh}} = 94$  Hz). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.58$  (mc; 40H, Ph), 3.18 (mc; 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.32 (t,  $J = 5.8$  Hz; 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). – Leitfähigkeit ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $V = 2179$   $\text{lmol}^{-1}$ ,  $\mu = 39.9$   $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{57}\text{H}_{50}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_4\text{Rh}_3$  (1382.0) Ber. C 49.54 H 3.65 N 1.74 Gef. C 49.25 H 3.53 N 1.85

*Bis*[ $\mu$ -N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']- $\mu$ -chloro-bis[carbonylrhodium(I)]-hexafluorophosphat(V) (**8ay**): 61 mg (0.05 mmol) **7ay** werden in 30 ml Dichlormethan 24 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird bei Unterdruck bis zu beginnender Kristallisation eingengt.

Man gibt 5 ml Diethylether hinzu und kühlt auf  $-18^{\circ}\text{C}$  ab. Das ziegelrote **8ay** wird kalt abfiltriert, mit 10 ml Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. **8ay** löst sich in Aceton und Methanol, ist unlöslich in Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 56 mg (88%), Zers.-P.  $176^{\circ}\text{C}$ . –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 84.9$  (AA'A''A'''XX'-Signal,  $J_{\text{P,Rh}} = 117$  Hz),  $-144.5$  (sept,  $J_{\text{P,F}} = 709.2$  Hz;  $\text{PF}_6^{\ominus}$ ). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.93$  (mc; 40H, Ph),  $2.58$  (mc; 6H, PN- $\text{CH}_3$ ). – Leitfähigkeit ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $V = 2744$   $\text{lmol}^{-1}$ ,  $\mu = 25.0$   $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{ClF}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_3\text{Rh}_2$  (1241.1) Ber. C 50.32 H 3.74 Cl 2.86 N 2.26

Gef. C 49.38 H 3.90 Cl 3.21 N 2.50

- 1) 80. Mittel.: G. Thiele, H. W. Rotter, M. Lietz und J. Ellermann, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 1344 (1984).
- 2) D. F. Clemens und H. H. Sisler, Inorg. Chem. **4**, 1222 (1965).
- 3) H. Nöth und L. Meinel, Z. Anorg. Allg. Chem. **349**, 225 (1967).
- 4) O. Schmitz-Du Mont, B. Ross und H. Klieber, Angew. Chem. **79**, 869 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 875 (1967).
- 5) J. Ellermann und W. H. Gruber, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 310 (1973).
- 6) J. Ellermann, Gy. Szucsányi, K. Geibel und E. Wilhelm, J. Organomet. Chem. **263**, 297 (1984).
- 7) J. Ellermann, E. F. Hohenberger, W. Kehr, A. Pürzer und G. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem. **464**, 45 (1980).
- 8) J. Ellermann und L. Mader, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 307 (1980).
- 9) H. Schmidbaur, F. E. Wagner und A. Wohlleben-Hammer, Chem. Ber. **112**, 496 (1979).
- 10) G. Liehr, Gy. Szucsányi und J. Ellermann, J. Organomet. Chem. **265**, 95 (1984).
- 11) L. H. Pignolet, D. H. Dougherty, S. C. Nowicki und A. L. Casalnuovo, Inorg. Chem. **19**, 2172 (1980).
- 12) J. S. Miller und K. G. Caulton, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1067 (1975).
- 13) M. Cowie, J. T. Mague und A. R. Sanger, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3628 (1978).
- 14) A. R. Sanger, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1981**, 228.
- 15) M. Cowie und S. K. Dwight, Inorg. Chem. **19**, 2500 (1980).
- 16) J. T. Mague und A. R. Sanger, Inorg. Chem. **18**, 2060 (1979).
- 17) J. Ellermann und L. Mader, Spectrochim. Acta, Part A **37**, 449 (1981).
- 18) D. H. Whiffen, J. Chem. Soc. **1956**, 1350.
- 19) J. Browing, 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.
- 20) M. M. Olmstead, C. H. Lindsay, L. S. Benner und A. L. Balch, J. Organomet. Chem. **179**, 289 (1979).
- 21) W. R. Cullen und J. A. J. Thompson, Can. J. Chem. **48**, 1730 (1970).
- 22) J. T. Mague und J. P. Mitchener, Inorg. Chem. **8**, 119 (1969).
- 23) M. Cowie und S. K. Dwight, Inorg. Chem. **9**, 2508 (1980).
- 24) J. P. Farr, M. M. Olmstead und A. L. Balch, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6654 (1980).
- 25) H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie (Anorganische und Allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Bd. VII; M. Becke-Goehring), S. 82, Springer Verlag, Berlin 1966.
- 26) J. Powell und B. L. Shaw, J. Chem. Soc. A **1968**, 211.
- 27) R. Keat, J. Chem. Soc. A **1970**, 1795.
- 28) G. Ewart, A. P. Lane, J. McKechnie und D. S. Payne, J. Chem. Soc. **1964**, 1543.

[129/84]