

Chemie polyfunktioneller Moleküle, 83<sup>1)</sup>

## Reaktionen des Bis[ $\mu$ -*N,N*-bis(diphenylphosphino)methylamin-*P,P'*]- $\mu$ -carbonyl-bis[chlororhodiums(I)](*Rh* – *Rh*) mit Alkalimetallhalogeniden, -pseudohalogeniden und Schwefeldioxid

Jochen Ellermann\* und Gyopár Szucsányi

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 30. April 1984

$\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NCH}_3]_2\text{Cl}_2$  (**1**) setzt sich mit Alkalimetallhalogeniden und -pseudohalogeniden MX (M = K, Na; X = I, N<sub>3</sub>, NCO, NCS und CN) in methanolischer Suspension zu den neuen A-Frame-Komplexen  $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NCH}_3]_2\text{X}_2$  (**2a** – **e**) um. Die Reaktion von **1** mit NaBr führt nur zu einem Gemisch aus **1**,  $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NCH}_3]_2\text{Br}_2$  (**2f**) und  $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NCH}_3]_2(\text{BrCl})$  (**3**), die durch ihre Massenspektren identifiziert wurden. Eine Umsetzung von **1** mit NaF gelang nicht. Mit SO<sub>2</sub> tauscht **1** das Brücken-CO aus und bildet den A-Frame-Komplex  $\text{Rh}_2[\mu_2\eta^1\text{-SO}_2(\text{S})][\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NCH}_3]_2\text{Cl}_2$  (**5**). Die neuen Verbindungen wurden, soweit möglich, durch Massen-, <sup>31</sup>P-, <sup>1</sup>H-NMR-, IR-, FIR-, Raman- und ESR-Spektren charakterisiert.

### Chemistry of Polyfunctional Molecules, 83<sup>1)</sup>

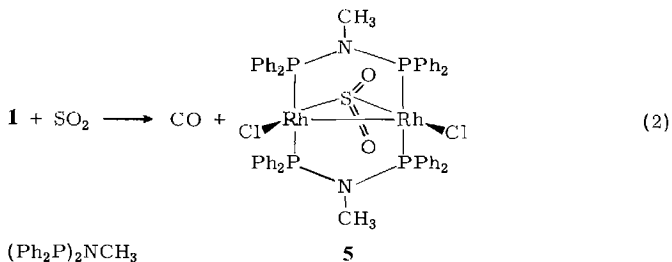
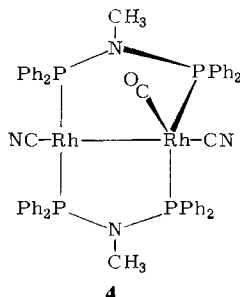
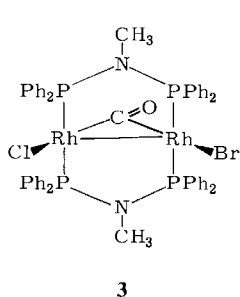
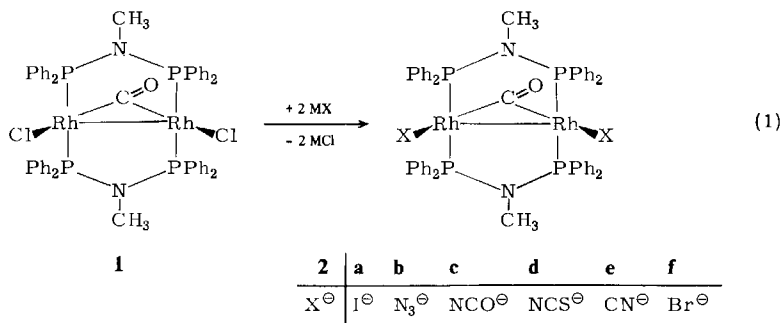
#### Reactions of Bis[ $\mu$ -*N,N*-bis(diphenylphosphino)methylamine-*P,P'*]- $\mu$ -carbonyl-bis[chlororhodium(I)](*Rh* – *Rh*) with Alkali Metal Halides, Pseudohalides, and Sulfur Dioxide

$\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NCH}_3]_2\text{Cl}_2$  (**1**) reacts with alkali metal halides and pseudohalides MX (M = K, Na; X = I, N<sub>3</sub>, NCO, NCS, and CN) in methanolic suspension to give the new A-frame species  $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NCH}_3]_2\text{X}_2$  (**2a** – **e**). The reaction of **1** with NaBr leads to a mixture of **1**,  $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NCH}_3]_2\text{Br}_2$  (**2f**), and  $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NCH}_3]_2(\text{BrCl})$  (**3**), which have been identified by their mass spectra. It didn't succeed in reacting **1** with NaF. With SO<sub>2</sub> **1** reacts under replacement of the bridging CO group to give the A-frame complex  $\text{Rh}_2[\mu_2\eta^1\text{-SO}_2(\text{S})][\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NCH}_3]_2\text{Cl}_2$  (**5**). The new compounds have been characterized, as far as possible, by their mass, <sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H NMR, IR, FIR, Raman, and ESR spectra.

Kürzlich berichteten wir über die A-Frame-Komplexe  $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NR}]_2\text{Cl}_2$  (R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>2,3)</sup>. Von diesen allgemein nur mäßig löslichen Verbindungen zeigt  $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NCH}_3]_2\text{Cl}_2$  (**1**) die günstigsten Lösungseigenschaften. Dementsprechend schien **1** für Reaktionen mit nucleophilen Reagentien am besten geeignet. Weiterhin waren auch bei **1**, im Gegensatz zu dem Homologen mit R = H, keine Komplikationen während des Reaktionsablaufs durch die Ausbildung wasserstoffbrückengebundener NH ... Solvate<sup>2,4)</sup> zu erwarten.

## Präparative Ergebnisse

Setzt man **1** mit NaI oder NaN<sub>3</sub>, KOCN, KSCN und KCN in Methanol bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1:2 um, so bilden sich die braunen, orangeroten bis gelben Halogen- und Pseudohalogen-A-Frame-Komplexe **2a–e** [Gl. (1)]. Die Reaktion von **1** mit NaBr führt trotz eines Überschusses an NaBr und einer Reaktionszeit von 24 h nur zu einem Gemisch aus unumgesetztem **1**, **2f** und **3**. Die Komponenten sind voneinander nicht trennbar; sie können jedoch massenspektroskopisch an Hand ihrer (M – CO)<sup>+</sup>-Peaks identifiziert werden. Mit NaF reagiert **1** unter den oben genannten Reaktionsbedingungen nicht. Versuche, mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Ammoniumfluorid einen Chlorid/Fluorid-Austausch an **1** zu erzwingen<sup>5)</sup>, scheiterten an der Zersetzung von **1** während der Reaktion.



Bemerkenswert erscheint, daß **2a**, im Gegensatz zu den Pseudohalogenid-Komplexen **2b–e**, in Dichlormethan eine deutliche Leitfähigkeit aufweist, die fast die eines 1:1-Elektrolyten erreicht. Außerdem fällt bei **2e** auf, daß der CO-verbrückte A-Frame-Komplex in Dichlormethan nur kurze Zeit stabil ist. Unter Aufgehen der CO-Brücke entsteht zunächst ein Komplex mit einer endständigen CO-Gruppe [IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$  1995  $\text{cm}^{-1}$  (m)], bevor sich die Lösung langsam unter Ausscheidung von hellen Flocken zersetzt. Dem Intermediärkomplex wird auf Grund der hohen Lagen der  $\nu(\text{CO})$ -Absorption<sup>6)</sup> und der neuen schwachen  $\nu(\text{CN})$ -Banden<sup>7)</sup> [IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2130; Raman ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2123 dp, 2175 ( $\text{cm}^{-1}$ ) p] die Struktur **4** mit einer nahezu linearen (NC – Rh – Rh – CN)-Anordnung zugeordnet. Ein solcher Strukturtyp wurde kürzlich für die vergleichbaren Komplexe  $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})\{\mu\text{-(PhO)}_2\text{P}\}_2\text{N}(\text{Et})_2 \cdot \text{CHCl}_3$ <sup>6)</sup> und  $\text{Rh}_2(\text{CO})_3\{\mu\text{-(PhO)}_2\text{P}\}_2\text{N}(\text{Et})_2$ <sup>8)</sup> röntgenographisch belegt.

Setzt man **1** mit flüssigem Schwefeldioxid um, so erhält man gemäß Gl. (2) das rote, in organischen Solventien völlig unlösliche **5**.

## Spektrometrische Untersuchungen

Die A-Frame-Komplexe **2a–f** und **3** sind lediglich in wenigen organischen Solventien mäßig löslich. Die spektroskopischen Daten der einzelnen Verbindungen finden sich im experimentellen Teil.

Wegen ihrer hohen relativen Molmassen sind **2a–d** schwerflüchtig und daher nur durch ihre *Felddesorptions-Massenspektren* charakterisierbar. So zeigen **2a, c** das Molekülion, während **2b** das ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ )- und **2d** das ( $\text{M}^+ - \text{S}$ )-Ion als höchste Massenzahlen liefern. Die relative Molmasse des nichtflüchtigen **2e** wurde osmometrisch bestimmt. In dem bei der Umsetzung von **1** mit NaBr erhältlichen Reaktionsgemisch konnten die Komponenten **1, 2f** und **3** jeweils durch ihre ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ )-Ionen belegt werden. Für **5** wurde im elektronenstoßinduzierten Massenspektrum als höchster Peak das ( $\text{M}^+ - \text{SO}_2$ )-Ion beobachtet. Obwohl für **1; 2b, d, f; 3** und **5** die Molekülpeaks nicht aufgefunden werden konnten, folgen dennoch ihre vollständigen A-Frame-Strukturen aus den IR-Valenzschwingungsbanden der Brücken-CO-, Brücken-SO<sub>2</sub>- und endständigen SCN-Gruppen (siehe unten).

Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten bestätigen im wesentlichen nur die Zusammensetzungen der neuen Verbindungen. Im Gegensatz dazu belegen die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren von **2a–e** die A-Frame-Strukturen dieser Verbindungen. Sie zeigen nämlich das charakteristische AA'A''A'''XX'-Signal<sup>9–12)</sup> im Bereich von  $\delta = 87\text{--}96$  mit einer Aufspaltung von etwa 120 Hz zwischen den beiden Hauptpeaks. Letztere wird vorwiegend durch die Rhodium-Phosphor-Kopplung verursacht und dementsprechend in erster Näherung als „J(RhP)“ angesprochen. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Gemisches von **1, 2f** und **3** zeigt erwartungsgemäß drei AA'A''A'''XX'-Signale bei  $\delta = 69.9, 70.8$  und  $71.7$  mit einer Aufspaltung von jeweils etwa 122 Hz. Von diesen drei Signalen sind die beiden ersten etwa gleich intensiv, das letzte ist deutlich intensitätsschwächer. Eine Zuordnung der einzelnen Signalgruppen zu **1, 2f** und **3** kann nicht gegeben werden, da die Resonanzen in einem sehr engen Bereich auftreten, teilweise überlappen und, wie ein Vergleich mit dem <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des reinen **1**<sup>3)</sup> zeigt ( $\delta = 71.3$ ), innerhalb dieser engen Grenzen solvationsabhängig und damit auch nicht gänzlich lagekonstant sind.

Da eine Lösung von **2e** in Dichlormethan immer etwas **4** enthält, sollte man im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer solchen Lösung auch die AA'A''A'''XX'-Resonanzen von **4** beobachten. Jedoch konnten diese nicht aufgefunden werden. Möglicherweise fallen die Signale von **2e** und **4** wegen der nur geringfügigen strukturellen Unterschiede zusammen, oder die Konzentration von **4** ist zur eindeutigen Identifizierung zu gering. Von **5** konnten wegen dessen Unlöslichkeit keine NMR-Spektren erhalten werden.

Die *Elektronenspinresonanz-Spektren* der in Dichlormethan gelösten Verbindungen **2a–e** ergaben für diese ausnahmslos diamagnetisches Verhalten. Sie stützen das Vorliegen von Rhodium-Rhodium-Bindungen.

Auf eine Wiedergabe der in den *Schwingungsspektren* von **2a–f**, **3** und **5** enthaltenen, substituentenunabhängigen und substituentenabhängigen Phenylschwingungen<sup>13,14)</sup> sowie der inneren Schwingungen der Methylgruppe<sup>13)</sup> kann verzichtet werden, da sie innerhalb weniger Wellenzahlen lagekonstant sind. Dagegen erfahren die  $\nu(\text{N}-\text{CH}_3)$ - und  $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ -Banden des freien Liganden  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3$  (**6**) bei der Bildung von dimetallischen, ligandenverbrückten, oder monometallischen Chelat-Komplexen sehr unterschiedliche und entgegengesetzte Verschiebungen<sup>3)</sup>. Sie sind daher zur Charakterisierung des Komplextyps gut geeignet. In den IR-Spektren von **2a–f**, **3** und **5** finden sich die  $\nu(\text{N}-\text{CH}_3)$ -Valenzschwingungsbanden gegenüber dem unkoordinierten **6** ( $1082\text{ cm}^{-1}$ )<sup>13)</sup> um  $10-25\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen und die  $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ -Absorptionen (**6**:  $850\text{ cm}^{-1}$ ) um  $25-40\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben. Daraus<sup>3)</sup> kann zweifelsfrei gefolgert werden, daß es sich bei **2a–f**, **3** und **5** um A-Frame-Komplexe handeln muß. Die symmetrische  $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ -Valenzschwingungsbande (**6**:  $630\text{ cm}^{-1}$ ) erfährt bei allen Komplexen eine geringfügige Verschiebung zu höheren Wellenzahlen.

Das Auftreten von jeweils einer Brücken-CO-Valenzschwingungsbande im Bereich von  $1785-1825\text{ cm}^{-1}$ <sup>9,15,16)</sup> stützt die A-Frame-Strukturen von **2a–e**. Für das Gemisch aus **1**, **2f** und **3** werden erwartungsgemäß in diesem Bereich drei Absorptionen beobachtet. Gleiches gilt auch für die  $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ -Banden dieser Komponenten im Bereich von  $890-850\text{ cm}^{-1}$ . Die Lage und Intensitäten der antisymmetrischen und symmetrischen  $\text{SO}_2$ -Valenz-<sup>15–21)</sup> bzw. -Deformationsschwingungsbanden<sup>20)</sup> beweisen für **5** eindeutig die  $\mu_2\eta^1$ -S-Koordination<sup>22)</sup> des Schwefeldioxids und damit die A-Frame-Struktur des Komplexes. Die S-Koordination konnte weiterhin durch Auffinden der (RhS)-Valenzschwingungsbande<sup>23)</sup> sichergestellt werden.

Alle A-Frame-Komplexe zeigen im *Raman-Spektrum* eine Bande mittlerer Intensität zwischen  $160$  und  $175\text{ cm}^{-1}$ , die eindeutig der jeweiligen Rhodium-Rhodium-Bindung zugeordnet werden kann<sup>9,24)</sup>. Ebenfalls gut zu erkennen sind die intensiven (RhC)-Valenzschwingungsbanden, die in den Raman-Spektren zwischen  $450$  und  $490\text{ cm}^{-1}$  auftreten. Allerdings findet man selten die zwei zu erwartenden  $\nu(\text{RhC})$ -Banden (**2d**), meistens beobachtet man nur eine verbreiterte Raman-Linie. Während die sowohl im IR als auch im Raman-Spektrum intensiven (RhCl)-Valenzschwingungsbanden<sup>16)</sup> gut zur Strukturabsicherung von **5** beitragen, ist dies an Hand der  $\nu(\text{RhBr})$ - (**2f**, **3**) und  $\nu(\text{RhI})$ -Banden (**2a**) deutlich schwieriger. Sie verlieren nämlich mit zunehmender Halogenmasse stark an Intensität<sup>25)</sup> und sind somit schwer aufzufinden. Die charakteristischen  $\text{N}_3$ -Absorptionen von **2b** [ $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ ;  $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ ;  $\delta, \gamma(\text{N}_3)$ ;  $\nu(\text{RhN})$ ] zeigen das Vorliegen end-

ständiger Azid-Gruppen an<sup>26–29</sup>). Lage und Intensitäten<sup>27–31</sup>) der  $\nu_{\text{as}}$ ,  $\nu_{\text{s}}$ ,  $\delta, \gamma(\text{NCO})$ -Banden beweisen die endständige *N*-Koordination der Cyanatgruppen von **2c**. Für **2d** folgt die gleiche Koordinationsart der Thiocyanatgruppen aus der Lage der  $\nu(\text{CN})$ -Bande unterhalb  $2100\text{ cm}^{-1}$  und aus der Position der  $\nu(\text{CS})$ -Absorption oberhalb  $800\text{ cm}^{-1}$ <sup>30,32–34</sup>). Obwohl sie eigentlich selbstverständlich ist, kann auch für **2e** die C-Koordination der Cyangruppen durch die breite Raman-Bande bei  $402\text{ cm}^{-1}$  belegt werden. Die  $\nu(\text{CN})$ -Bande erscheint oberhalb  $2100\text{ cm}^{-1}$  im Erwartungsbereich<sup>35,36</sup>).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, und der Hoechst AG danken wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

## 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-3 X Spektrometer. – Massenspektren: Varian MAT-212. – Leitfähigkeiten: Meßgerät LF 39 der Fa. WTW, Weilheim. – Relative Molmassenbestimmung: Knauer-Dampfdruckosmometer.

Nach Literaturmethode wurde die Ausgangsverbindung **1**<sup>3</sup>) dargestellt. Die Alkalimetallhalogenide und -pseudohalogenide wurden analysenrein eingesetzt. Das Schwefeldioxid wurde mit Molekularsieb (400 pm) gereinigt und getrocknet.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 2a – e bzw. dem Gemisch aus 1, 2f und 3:* 0.20 mmol **1** werden in 20 ml Methanol unter Rühren suspendiert. Sodann gibt man 0.40 mmol des festen analysenreinen Alkalimetallhalogenids oder -pseudohalogenids zu. Es wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit je 10 ml Methanol und mit 20 ml Diethylether gewaschen. Das Produkt wird anschließend i. Hochvak. getrocknet.

1. *Bis[ $\mu$ -N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']- $\mu$ -carbonyl-bis[iodorhodium(I)]-(Rh – Rh) (2a):* Einwaage 244 mg (0.22 mmol) **1** und 67 mg (0.44 mmol) NaI. Das braune **2a** ist löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , maßig löslich in Aceton und unlöslich in Methanol, Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 253 mg (89%), Zers.-P.  $219^\circ\text{C}$ . – IR (KBr): 1782 sst [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], 1059 st [ $\nu(\text{N}-\text{CH}_3)$ ], 885 st [ $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ ], 635  $\text{cm}^{-1}$  st [ $\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$ ]. – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1793 m – st [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], 865 m [ $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ ], 638  $\text{cm}^{-1}$  m – st [ $\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$ ]. – FIR (Polyethylen): 235 m, 223  $\text{cm}^{-1}$  m [ $\nu(\text{RhI})$ ]. – Raman (reine Festsubstanz): 232 s – m, br [ $\nu(\text{RhI})$ ], 168  $\text{cm}^{-1}$  m [ $\nu(\text{RhRh})$ ]. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 87.41 (AA'A''XX'-Signal,  $J_{\text{P,Rh}}$  = 119 Hz). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 7.60 (mc; 40 H, Ph), 2.26 (mc; 6 H,  $\text{NCH}_3$ ). – MS (Felddesorption, 5 kV):  $m/e$  = 1286 ( $\text{M}^+$ ), 1258 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ). – Leitfähigkeit ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\nu$  =  $1840\text{ l mol}^{-1}$ ,  $\mu$  =  $22.41\text{ cm}^2\text{ }\Omega^{-1}\text{ mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{I}_2\text{N}_2\text{OP}_4\text{Rh}_2$  (1286.5) Ber. C 47.62 H 3.60 N 2.18 Gef. C 48.16 H 3.64 N 1.94

2. *Bis[ $\mu$ -N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']- $\mu$ -carbonyl-bis[azidorhodium(I)]-(Rh – Rh) (2b):* Einwaage 287 mg (0.26 mmol) **1** und 34 mg (0.52 mmol)  $\text{NaN}_3$ . Das rotbraune **2b** ist löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wenig löslich in  $\text{CHCl}_3$  und unlöslich in Methanol, Benzol, THF und Di-

ethylether. Ausb. 264 mg (91%), Zers.-P. 240 °C. – IR (KBr): 2030 sst [ $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ ], 1782 m-st [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], 1322 s-m [ $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ ], 1060 m-st [ $\nu(\text{N}-\text{CH}_3)$ ], 883 m-st [ $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ ], 638 m-st [ $\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$ ], 597 m [ $\delta, \gamma(\text{N}_3)$ ], 543  $\text{cm}^{-1}$  s [ $\delta(\text{RhCO})$ ]. – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2040 sst [ $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ ], 1786 m-st [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], 1322 s-m [ $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ ], 1066 st [ $\nu(\text{N}-\text{CH}_3)$ ], 882 st [ $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ ], 641 st [ $\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$ ], 599  $\text{cm}^{-1}$  m [ $\delta, \gamma(\text{N}_3)$ ]. – Raman (reine Festsubstanz): 1333 s [ $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ ], 1087 s-m [ $\nu(\text{N}-\text{CH}_3)$ ], 547 s [ $\delta(\text{RhCO})$ ], 475 s-m [ $\nu(\text{RhC})$ ], 367 s [ $\nu(\text{RhN})$ ], 167  $\text{cm}^{-1}$  m-st [ $\nu(\text{RhRh})$ ]. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 91.99$  (AA'A''A'''XX'-Signal,  $J_{\text{P,Rh}} = 127$  Hz). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.50$  (mc; 40H, Ph), 2.40 (mc; 6H,  $\text{NCH}_3$ ). – MS (Felddesorption, 6 kV):  $m/e = 1089$  ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ). – Leitfähigkeit ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $V = 2350$  l  $\text{mol}^{-1}$ ,  $\mu = 1.48$   $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{OP}_4\text{Rh}_2$  (1116.7) Ber. C 54.86 H 4.15 N 10.03 Gef. C 55.34 H 4.48 N 9.41

3. *Bis*[ $\mu$ -*N,N*-bis(diphenylphosphino)methylamin-*P,P'*]-*μ*-carbonyl-bis[isocyanatorhodium(I)](*Rh-Rh*) (**2c**): Einwaage 315 mg (0.28 mmol) **1** und 46 mg (0.57 mmol) KOCN. Das gelbe **2c** ist löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wenig löslich in  $\text{CHCl}_3$  und Aceton und unlöslich in Methanol, Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 296 mg (93%), Zers.-P. 283 °C. – IR (KBr): 2210 st, Sch, 2195 sst [ $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ ], 1784 m-st [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], 1335 s-m [ $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$ ], 1060 m-st [ $\nu(\text{N}-\text{CH}_3)$ ], 884 m-st [ $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ ], 638 m-st [ $\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$ ], 602 m-st, 589 m [ $\delta, \gamma(\text{NCO})$ ], 549  $\text{cm}^{-1}$  s [ $\delta(\text{RhCO})$ ]. – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2210 sst [ $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ ], 1788 m [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], 1063 m [ $\nu(\text{N}-\text{CH}_3)$ ], 882 m-st [ $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ ], 641 m-st [ $\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$ ], 613 s-m, 597  $\text{cm}^{-1}$  m [ $\delta, \gamma(\text{NCO})$ ]. – FIR (Polyethylen): 335 m, Sch, 344  $\text{cm}^{-1}$  m-st [ $\nu(\text{RhN})$ ]. – Raman (reine Festsubstanz): 1330 s-m [ $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$ ], 592 s, br [ $\delta, \gamma(\text{NCO})$ ], 543 s [ $\delta(\text{RhCO})$ ], 482 s-m [ $\nu(\text{RhC})$ ], 163  $\text{cm}^{-1}$  m [ $\nu(\text{RhRh})$ ]. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 92.07$  (AA'A''A'''XX'-Signal,  $J_{\text{P,Rh}} = 124$  Hz). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.49$  (mc; 40H, Ph), 2.39 (mc; 6H,  $\text{NCH}_3$ ). – MS (Felddesorption, 6 kV):  $m/e = 1117$  ( $\text{M}^+$ ), 1089 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ). – Leitfähigkeit ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $V = 882$  l  $\text{mol}^{-1}$ ,  $\mu = 0.90$   $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{53}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}_4\text{Rh}_2$  (1116.7) Ber. C 57.01 H 4.15 N 5.02 Gef. C 56.66 H 3.76 N 4.75

4. *Bis*[ $\mu$ -*N,N*-bis(diphenylphosphino)methylamin-*P,P'*]-*μ*-carbonyl-bis[isothiocyanatorhodium(I)](*Rh-Rh*) (**2d**): Einwaage 277 mg (0.25 mmol) **1** und 49 mg (0.50 mmol) KSCN. Das gelbe **2d** ist löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wenig löslich in  $\text{CHCl}_3$  und Aceton und unlöslich in Methanol, Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 270 mg (94%), Zers.-P. 230 °C. – IR (KBr): 2070 st Sch, 2055 sst [ $\nu(\text{CN})$ ], 1797 st [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], 1065 st [ $\nu(\text{N}-\text{CH}_3)$ ], 888 st, 875 m-st Sch [ $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ ], 835 s-m [ $\nu(\text{C}=\text{S})$ ], 643 m-st [ $\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$ ], 600 m, 590 s-m Sch, 547  $\text{cm}^{-1}$  s [ $\delta(\text{RhCO}) + \delta, \gamma(\text{NCS})$ ]. – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2070 sst [ $\nu(\text{CN})$ ], 1805 m [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], 1062 m [ $\nu(\text{N}-\text{CH}_3)$ ], 885 m-st [ $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ ], 832 s-m [ $\nu(\text{C}=\text{S})$ ], 642 m [ $\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$ ], 586  $\text{cm}^{-1}$  m [ $\delta(\text{RhCO})$ ]. – FIR (Polyethylen): 309  $\text{cm}^{-1}$  m-st [ $\nu(\text{RhN})$ ]. – Raman (reine Festsubstanz): 2075 s-m, 2056 s-m [ $\nu(\text{CN})$ ], 828 s-m [ $\nu(\text{C}=\text{S})$ ], 652 s [ $\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$ ], 487 s-m, 475 Sch [ $\nu(\text{RhC})$ ], 165  $\text{cm}^{-1}$  s-m [ $\nu(\text{RhRh})$ ]. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 92.18$  (AA'A''A'''XX'-Signal,  $J_{\text{P,Rh}} = 121$  Hz). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.53$  (mc; 40H, Ph), 2.40 (mc; 6H,  $\text{NCH}_3$ ). – MS (Felddesorption, 4 kV):  $m/e = 1117$  ( $\text{M}^+ - \text{S}$ ), 1085 ( $\text{M}^+ - 2\text{S}$ ). – Leitfähigkeit ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $V = 2209$  l  $\text{mol}^{-1}$ ,  $\mu = 8.00$   $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{53}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{OP}_4\text{Rh}_2\text{S}_2$  (1148.8) Ber. C 55.41 H 4.04 N 4.88 Gef. C 55.39 H 3.80 N 4.73

5. *Bis*[ $\mu$ -*N,N*-bis(diphenylphosphino)methylamin-*P,P'*]-*μ*-carbonyl-bis[cyanorhodium(I)](*Rh-Rh*) (**2e**): Einwaage 256 mg (0.23 mmol) **1** und 23 mg (0.47 mmol) KCN. Das orangefarbene **2e** ist löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (es tritt partielle Umlagerung zu **4** ein), wenig löslich in  $\text{CHCl}_3$  und unlöslich in Methanol, Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 222 mg (88%), Zers.-P. 239 °C. – IR (KBr): 2110 m [ $\nu(\text{CN})$ ], 1820 sst [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], 1055 st [ $\nu(\text{N}-\text{CH}_3)$ ], 875 sst [ $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ ], 633 st [ $\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$ ], 570 m, 547  $\text{cm}^{-1}$  s [ $\delta(\text{RhCO}) + \delta(\text{RhCN})$ ]. – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2110 s-m [ $\nu(\text{CN})$ ], 1825 m [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], 1060 m [ $\nu(\text{N}-\text{CH}_3)$ ], 880 m-st [ $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ ], 633 m [ $\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$ ], 570 s-m, 560 s-m [ $\delta(\text{RhCO}) + \delta(\text{RhCN})$ ]; [2130 s [ $\nu(\text{CN})$ ], 1995  $\text{cm}^{-1}$  s-m [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ] von  $\text{Rh}_2(\text{CN})_2(\text{CO})[\mu$ -

( $\text{Ph}_2\text{P}_2\text{NCH}_3)_2$ . – Raman (reine Festsubstanz): 2106 m [ $\nu(\text{CN})$ ], 1822 s [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], 651 s, br [ $\nu_s(\text{NP}_2)$ ], 567 s, 550 s [ $\delta(\text{RhCO}) + \delta(\text{RhCN})$ ], 457 m – st [ $\nu(\text{RhC}), \text{CO}$ ], 402 s – m, br [ $\nu(\text{RhC}), \text{CN}$ ], 170  $\text{cm}^{-1}$  m [ $\nu(\text{RhRh})$ ]. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 95.80$  (AA'A''A'''XX'-Signal,  $J_{\text{P,Rh}} = 124$  Hz). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.48$  (mc; 40H, Ph), 2.39 (mc; 6H,  $\text{NCH}_3$ ). – Leitfähigkeit ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $V = 1960$  l  $\text{mol}^{-1}$ ,  $\mu = 0.70$   $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{53}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{OP}_4\text{Rh}_2$  (1084.7) Ber. C 58.69 H 4.28 N 5.16 Gef. C 59.09 H 4.44 N 4.80  
Molmasse 1082 (dampfdruckosmometr. in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

6. *Gemisch aus 1, 2f und 3*: Einwaage 251 mg (0.23 mmol) **1** und 47 mg (0.46 mmol) NaBr. Das gelbe Gemisch ist löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mäßig löslich in  $\text{CHCl}_3$  und unlöslich in Methanol, Benzol, THF und Diethylether. Auswaage 200 mg, Zers.-P. 200 °C. – IR (KBr): 1785 m Sch, 1779 sst [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], 882 sst (**1**), 868 st, 850 Sch [ $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ ], 635  $\text{cm}^{-1}$  st [ $\nu_s(\text{NP}_2)$ ]. – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1792 m Sch, 1785 m – st (**1**), 1775 m Sch [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], 882 st (**1**), 868 st, 850 Sch [ $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ ], 638  $\text{cm}^{-1}$  st [ $\nu_s(\text{NP}_2)$ ]. – FIR (Polyethylen): 315 st, 284 m [ $\nu(\text{RhCl})$ ], 267 s – m, 241 s [ $\nu(\text{RhBr})$ ], 177 s – m (**1**), 168  $\text{cm}^{-1}$  Sch [ $\nu(\text{RhRh})$ ]. – Raman (reine Festsubstanz): 1783 s [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], 327 ss, 294 s [ $\nu(\text{RhCl})$ ], 255 s [ $\nu(\text{RhBr})$ ], 170  $\text{cm}^{-1}$  m (**1**) [ $\nu(\text{RhRh})$ ]. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 71.7$  (AA'A''A'''XX'-Signal,  $J_{\text{P,Rh}} = 122$  Hz), 70.8 (AA'A''A'''XX'-Signal,  $J_{\text{P,Rh}} = 122$  Hz), 69.9 (AA'A''A'''XX'-Signal,  $J_{\text{P,Rh}} = 124$  Hz). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.52$  (mc; 40H, Ph), 2.32 (mc; 6H,  $\text{NCH}_3$ ). – MS (Felddesorption, 6 kV):  $m/e = 1165$  (**2f** – CO), 1120 (**3** – CO), 1076 (**1** – CO).

$\text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{Br}_2\text{N}_2\text{OP}_4\text{Rh}_2$  (1192.5) Ber. C 51.37 H 3.89 N 2.34 (**2f**)  
Gef. C 52.85 H 4.19 N 1.94

$\text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{BrClN}_2\text{OP}_4\text{Rh}_2$  (1148.0) Ber. C 53.35 H 4.04 N 2.44 (**3**)

$\text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OP}_4\text{Rh}_2$  (1103.6) Ber. C 55.51 H 4.20 N 2.54 (**1**)

*Bis[ $\mu$ -N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']- $\mu_2$ -schwefeldioxid-(S)-bis[chlororhodium-(II)](Rh – Rh) (**5**):* In einem 100-ml-Schlenkgefäß werden 139 mg (1.26 mmol) **1** in 60 ml  $\text{SO}_2$  bei – 78 °C suspendiert. Die feine Suspension wird unter Rühren langsam auf Raumtemp. gebracht, wobei sich rotes **5** abscheidet. Die  $\text{SO}_2$ -Kondensation wird noch zwei- bis dreimal wiederholt. Ausb. 141 mg (98%), Zers.-P. 304 °C. – IR (KBr): 1212 m – st [ $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ ], 1075 m – st [ $\nu(\text{N} - \text{CH}_3)$ ], 1052 m – st [ $\nu_s(\text{SO}_2)$ ], 873 st [ $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ ], 640 st [ $\nu_s(\text{NP}_2)$ ], 568 m, 544  $\text{cm}^{-1}$  m – st [ $\delta(\text{SO}_2)$ ]. – FIR (Polyethylen): 360 m [ $\nu(\text{RhS})$ ], 321 sst, 292 s Sch [ $\nu(\text{RhCl})$ ], 177  $\text{cm}^{-1}$  m [ $\nu(\text{RhRh})$ ]. – Raman (reine Festsubstanz): 1079 s [ $\nu(\text{N} - \text{CH}_3)$ ], 564 s, 540 s, br [ $\delta(\text{Rh} - \text{SO}_2)$ ], 359 s [ $\nu(\text{RhS})$ ], 292 st [ $\nu(\text{RhCl})$ ], 173  $\text{cm}^{-1}$  m [ $\nu(\text{RhRh})$ ]. – MS (70 eV):  $m/e = 1074$  ( $\text{M}^+ - \text{SO}_2$ , bez. auf  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{32}\text{S}$ ).

$\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Rh}_2\text{S}$  (1139.6) Ber. C 52.70 H 4.07 N 2.46  
Gef. C 52.03 H 4.17 N 1.94

- 1) 82. Mitteil.: J. Ellermann und Gy. Szucsányi, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck (1985).
- 2) J. Ellermann, K. Geibel, Gy. Szucsányi und E. Wilhelm, J. Organomet. Chem. **263**, 297 (1984).
- 3) J. Ellermann, Gy. Szucsányi und E. Wilhelm, Chem. Ber. **118**, 1588 (1985).
- 4) G. Liehr, Gy. Szucsányi und J. Ellermann, J. Organomet. Chem. **265**, 95 (1984).
- 5) L. Vaska und J. Peone, jr., Inorg. Synth. **15**, 64 (1974).
- 6) J. Haines, E. Meintjes und M. Laing, Inorg. Chim. Acta **36**, L 403 (1979).
- 7) K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3. Aufl., S. 250, John Wiley and Sons, Inc., New York 1978.
- 8) R. J. Haines, E. Meintjes, M. Laing und P. Sommerville, J. Organomet. Chem. **216**, C 19 (1981).
- 9) J. Ellermann, E. F. Hohenberger, W. Kehr, A. Pürzer und G. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem. **464**, 45 (1980).
- 10) M. Cowie, J. T. Mague und A. R. Sanger, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3628 (1978).
- 11) J. T. Mague und A. R. Sanger, Inorg. Chem. **18**, 2060 (1979).

- 12) *J. R. McKeer* und *M. Cowie*, *Inorg. Chim. Acta* **65**, L 107 (1982).
- 13) *J. Ellermann* und *L. Mader*, *Spectrochim. Acta*, Part A **37**, 449 (1981).
- 14) *D. H. Whiffen*, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1350.
- 15) *M. Cowie* und *S. K. Dwight*, *Inorg. Chem.* **19**, 2508 (1980).
- 16) *J. P. Farr*, *M. M. Olinstead* und *A. L. Balch*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6654 (1980).
- 17) *M. Angoletta*, *P. L. Bellon*, *M. Manassero* und *M. Sansoni*, *J. Organomet. Chem.* **81**, C 40 (1974).
- 18) *M. Cowie* und *S. K. Dwight*, *Inorg. Chem.* **19**, 209 (1980).
- 19) *M. Cowie*, *S. K. Dwight* und *A. R. Sanger*, *Inorg. Chim. Acta* **31**, L 407 (1978).
- 20) *C. Sourisseau* und *J. Corset*, *Inorg. Chim. Acta* **39**, 153 (1980).
- 21) *G. J. Kubas*, *Inorg. Chem.* **18**, 182 (1979).
- 22) *W. A. Herrmann*, *J. Plank*, *M. L. Ziegler* und *P. Wülknitz*, *Chem. Ber.* **114**, 716 (1981).
- 23) *D. Commereuc*, *I. Donec* und *G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1771.
- 24) *J. Weidlein*, *U. Müller* und *K. Dehnicke*, *Schwingungsspektroskopie, Eine Einführung*, S. 157, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1982.
- 25) *G. Deganello*, *P. Uguagliati*, *B. Gociani* und *U. Delluco*, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2726.
- 26) *W. Beck*, *W. P. Fehlhammer*, *P. Pöllmann*, *E. Schuierer* und *K. Feldl*, *Chem. Ber.* **100**, 2335 (1967).
- 27) *J. Ellermann* und *W. Uller*, *Chem. Ber.* **103**, 3932 (1970).
- 28) *J. Ellermann* und *J. F. Schindler*, *Chem. Ber.* **109**, 1095 (1976).
- 29) *J. Ellermann*, *H. A. Lindner* und *M. Moll*, *Chem. Ber.* **112**, 3441 (1979).
- 30) *R. A. Bailey*, *S. L. Kozak*, *T. W. Michelsen* und *N. N. Mills*, *Coord. Chem. Rev.* **6**, 407 (1971).
- 31) *S. J. Anderson*, *P. L. Goggin* und *R. J. Goodfellow*, *J. Chem. Soc.* **1976**, 1959.
- 32) *J. L. Burmeister*, *Coord. Chem. Rev.* **3**, 225 (1968).
- 33) *M. A. Jennings* und *A. Wojcicki*, *Inorg. Chem.* **6**, 1854 (1967).
- 34) *A. R. Sanger*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 228.
- 35) *G. R. Clark*, *C. A. Reed*, *W. R. Roper*, *B. W. Skelton* und *T. N. Waters*, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 758.
- 36) Lit.<sup>7)</sup>, S. 259.

[153/84]