

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>

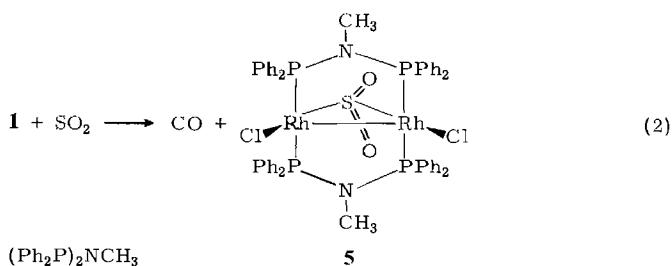
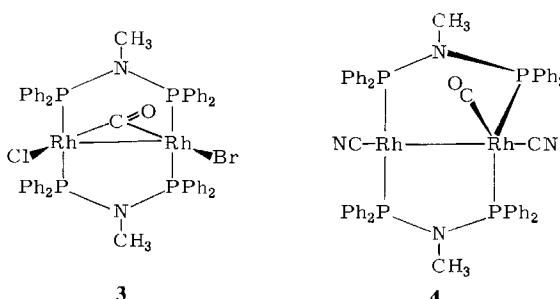
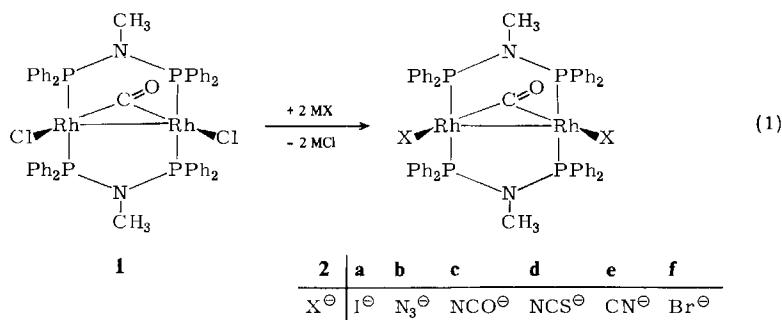
#### Reactions of Bis[ $\mu$ -*N,N*-bis(diphenylphosphino)methylamine-*P,P'*]- $\mu$ -carbonyl-bis[chlororhodium(I)](*Rh – Rh*) with Alkali Metal Halides, Pseudohalides, and Sulfur Dioxide

$\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NCH}_3]_2\text{Cl}_2$  (**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 den 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, orangefarbenen 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 Pseudothalogenid-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 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): v(CO) 1995 cm<sup>-1</sup> (m)], bevor sich die Lösung langsam unter Ausscheidung von hellen Flocken zersetzt. Dem Intermediärkomplex wird auf Grund der hohen Lagen der v(CO)-Absorption<sup>6)</sup> und der neuen schwachen v(CN)-Banden<sup>7)</sup> [IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2130; Raman (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2123 dp, 2175 (cm<sup>-1</sup>) p] die Struktur **4** mit einer nahezu linearen (NC – Rh – Rh – CN)-Anordnung zugeordnet. Ein solcher Strukturtyp wurde kürzlich für die vergleichbaren Komplexe Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CO){[μ-(PhO)<sub>2</sub>P]<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub>}<sub>2</sub> · CHCl<sub>3</sub><sup>6)</sup> und Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>{[μ-(PhO)<sub>2</sub>P]<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub>}<sub>2</sub><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 (M<sup>+</sup> – CO)- und **2d** das (M<sup>+</sup> – 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 (M<sup>+</sup> – CO)-Ionen belegt werden. Für **5** wurde im elektronenstoßinduzierten Massenspektrum als höchster Peak das (M<sup>+</sup> – SO<sub>2</sub>)-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 δ = 87 – 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 δ = 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 (δ = 71.3), innerhalb dieser engen Grenzen solvatationsabhängig 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  $(\text{N} - \text{CH}_3)$ -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  $(\text{NP}_2)$ -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. Gleches 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  $\mu_2\eta^1\text{-S}$ -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  $\nu_{as}$ ,  $\nu_s$ ,  $\delta, \gamma$ (NCO)-Banden beweisen die endständige *N*-Koordination der Cyanatogruppen von **2c**. Für **2d** folgt die gleiche Koordinationsart der Thiocyanatgruppen aus der Lage der  $\nu(CN)$ -Bande unterhalb 2100  $\text{cm}^{-1}$  und aus der Position der  $\nu(CS)$ -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  $\nu(CN)$ -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: 85 proz. 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.

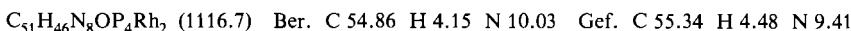
Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von **2a** – **e** bzw. dem Gemisch aus **1**, **2f** und **3**: 0.20 mmol **1** werden in 20 ml Methanol unter Rühren suspendiert. Sodann gibt man 0.40 mmol des festen analysenreinen Alkalimetallhalogenids oder -pseudohalogenids zu. Es wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. 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[μ-N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']-μ-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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mäßig löslich in Aceton und unlöslich in Methanol, Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 253 mg (89%), Zers.-P. 219°C. – IR (KBr): 1782 sst [ $\nu(C=O)$ ], 1059 st [ $\nu(N-\text{CH}_3)$ ], 885 st [ $\nu_{as}(NP_2)$ ], 635  $\text{cm}^{-1}$  st [ $\nu_s(NP_2)$ ]. – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1793 m – st [ $\nu(C=O)$ ], 865 m [ $\nu_{as}(NP_2)$ ], 638  $\text{cm}^{-1}$  m – st [ $\nu_s(NP_2)$ ]. – FIR (Polyethylen): 235 m, 223  $\text{cm}^{-1}$  m [ $\nu(RhI)$ ]. – Raman (reine Festsubstanz): 232 s – m, br [ $\nu(RhI)$ ], 168  $\text{cm}^{-1}$  m [ $\nu(RhRh)$ ]. –  $^{31}\text{P}^{1}\text{H}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 87.41 (AA'A''XX'-Signal,  $J_{\text{P},\text{Rh}} = 119$  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°C):  $V$  = 1840 1 mol $^{-1}$ ,  $\mu$  = 22.41  $\text{cm}^2 \Omega^{-1}$  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[μ-N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']-μ-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 [v<sub>as</sub>(N<sub>3</sub>)], 1782 m – st [v(C=O)], 1322 s – m [v<sub>s</sub>(N<sub>3</sub>)], 1060 m – st [v(N – CH<sub>3</sub>)], 883 m – st [v<sub>as</sub>(NP<sub>2</sub>)], 638 m – st [v<sub>s</sub>(NP<sub>2</sub>)], 597 m [δ,γ(N<sub>3</sub>)], 543 cm<sup>-1</sup> s [δ(RhCO)]. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2040 sst [v<sub>as</sub>(N<sub>3</sub>)], 1786 m – st [v(C=O)], 1322 s – m [v<sub>s</sub>(N<sub>3</sub>)], 1066 st [v(N – CH<sub>3</sub>)], 882 st [v<sub>as</sub>(NP<sub>2</sub>)], 641 st [v<sub>s</sub>(NP<sub>2</sub>)], 599 cm<sup>-1</sup> m [δ,γ(N<sub>3</sub>)]. – Raman (reine Festsubstanz): 1333 s [v<sub>s</sub>(N<sub>3</sub>)], 1087 s – m [v(N – CH<sub>3</sub>)], 547 s [δ(RhCO)], 475 s – m [v(RhC)], 367 s [v(RhN)], 167 cm<sup>-1</sup> m – st [v(RhRh)]. – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 91.99 (AA'A''A''XX'-Signal, J<sub>P,Rh</sub> = 127 Hz). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.50 (mc; 40 H, Ph), 2.40 (mc; 6 H, NCH<sub>3</sub>). – MS (Felddesorption, 6 kV): m/e = 1089 (M<sup>+</sup> – CO). – Leitfähigkeit (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): V = 2350 l mol<sup>-1</sup>, μ = 1.48 cm<sup>2</sup> Ω<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.



3. *Bis[μ-N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P'-J-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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, wenig löslich in CHCl<sub>3</sub> 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 [v<sub>as</sub>(NCO)], 1784 m – st [v(C=O)], 1335 s – m [v<sub>s</sub>(NCO)], 1060 m – st [v(N – CH<sub>3</sub>)], 884 m – st [v<sub>as</sub>(NP<sub>2</sub>)], 638 m – st [v<sub>s</sub>(NP<sub>2</sub>)], 602 m – st, 589 m [δ,γ(NCO)], 549 cm<sup>-1</sup> s [δ(RhCO)]. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2210 sst [v<sub>as</sub>(NCO)], 1788 m [v(C=O)], 1063 m [v(N – CH<sub>3</sub>)], 882 m – st [v<sub>as</sub>(NP<sub>2</sub>)], 641 m – st [v<sub>s</sub>(NP<sub>2</sub>)], 613 s – m, 597 cm<sup>-1</sup> m [δ,γ(NCO)]. – FIR (Polyethylen): 335 m, Sch, 344 cm<sup>-1</sup> m – st [v(RhN)]. – Raman (reine Festsubstanz): 1330 s – m [v<sub>s</sub>(NCO)], 592 s, br [δ,γ(NCO)], 543 s [δ(RhCO)], 482 s – m [v(RhC)], 163 cm<sup>-1</sup> m [v(RhRh)]. – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 92.07 (AA'A''A''XX'-Signal, J<sub>P,Rh</sub> = 124 Hz). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.49 (mc; 40 H, Ph), 2.39 (mc; 6 H, NCH<sub>3</sub>). – MS (Felddesorption, 6 kV): m/e = 1117 (M<sup>+</sup>), 1089 (M<sup>+</sup> – CO). – Leitfähigkeit (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): V = 882 l mol<sup>-1</sup>, μ = 0.90 cm<sup>2</sup> Ω<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.



4. *Bis[μ-N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P'-J-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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, wenig löslich in CHCl<sub>3</sub> 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 [v(CN)], 1797 st [v(C=O)], 1065 st [v(N – CH<sub>3</sub>)], 888 st, 875 m – st Sch [v<sub>as</sub>(NP<sub>2</sub>)], 835 s – m [v(C=S)], 643 m – st [v<sub>s</sub>(NP<sub>2</sub>)], 600 m, 590 s – m Sch, 547 cm<sup>-1</sup> s [δ(RhCO) + δ,γ-(NCS)]. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2070 sst [v(CN)], 1805 m [v(C=O)], 1062 m [v(N – CH<sub>3</sub>)], 885 m – st [v<sub>as</sub>(NP<sub>2</sub>)], 832 s – m [v(C=S)], 642 m [v<sub>s</sub>(NP<sub>2</sub>)], 586 cm<sup>-1</sup> m [δ(RhCO)]. – FIR (Polyethylen): 309 cm<sup>-1</sup> m – st [v(RhN)]. – Raman (reine Festsubstanz): 2075 s – m, 2056 s – m [v(CN)], 828 s – m [v(C=S)], 652 s [v<sub>s</sub>(NP<sub>2</sub>)], 487 s – m, 475 Sch [v(RhC)], 165 cm<sup>-1</sup> s – m [v(RhRh)]. – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 92.18 (AA'A''A''XX'-Signal, J<sub>P,Rh</sub> = 121 Hz). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.53 (mc; 40 H, Ph), 2.40 (mc; 6 H, NCH<sub>3</sub>). – MS (Felddesorption, 4 kV): m/e = 1117 (M<sup>+</sup> – S), 1085 (M<sup>+</sup> – 2 S). – Leitfähigkeit (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): V = 2209 l mol<sup>-1</sup>, μ = 8.00 cm<sup>2</sup> Ω<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.



5. *Bis[μ-N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P'-J-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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (es tritt partielle Umlagerung zu **4** ein), wenig löslich in CHCl<sub>3</sub> und unlöslich in Methanol, Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 222 mg (88%), Zers.-P. 239 °C. – IR (KBr): 2110 m [v(CN)], 1820 sst [v(C=O)], 1055 st [v(N – CH<sub>3</sub>)], 875 sst [v<sub>as</sub>(NP<sub>2</sub>)], 633 st [v<sub>s</sub>(NP<sub>2</sub>)], 570 m, 547 cm<sup>-1</sup> s [δ(RhCO) + δ(RhCN)]. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2110 s – m [v(CN)], 1825 m [v(C=O)], 1060 m [v(N – CH<sub>3</sub>)], 880 m – st [v<sub>as</sub>(NP<sub>2</sub>)], 633 m [v<sub>s</sub>(NP<sub>2</sub>)], 570 s – m, 560 s – m [δ(RhCO) + δ(RhCN)]; [2130 s [v(CN)], 1995 cm<sup>-1</sup> s – m [v(C≡O)] von Rh<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>(CO)[μ-

$(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3)_2$ . – 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''XX'-Signal,  $J_{\text{P},\text{Rh}} = 124$  Hz). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.48$  (mc; 40 H, Ph), 2.39 (mc; 6 H,  $\text{NCH}_3$ ). – Leitfähigkeit ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $V = 1960 \text{ l mol}^{-1}$ ,  $\mu = 0.70 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{53}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{OP}_4\text{Rh}_2$  (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''XX'-Signal,  $J_{\text{P},\text{Rh}} = 122$  Hz), 70.8 (AA'A''XX'-Signal,  $J_{\text{P},\text{Rh}} = 122$  Hz), 69.9 (AA'A''XX'-Signal,  $J_{\text{P},\text{Rh}} = 124$  Hz). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.52$  (mc; 40 H, Ph), 2.32 (mc; 6 H,  $\text{NCH}_3$ ). – 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-I)(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. Wülnitz*, 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. Dellucco*, J. Chem. Soc. A **1969**, 2726.  
26) *W. Beck*, *W. P. Fehlhammer*, *P. Pöllmann*, *E. Schuerer* 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]