

Preliminary communication

KONKURRIERENDE BILDUNG VON HETEROMETALL-ZWEIKERN-KOMPLEXEN MIT μ -C=CHPh UND μ - η^1, η^3 -CHCPhCO-BRÜCKENLIGANDEN BEI DER REAKTION VON $C_5H_5Rh(PhC\equiv CH)PPr^i_3$ MIT $Fe_2(CO)_9$

H. OTTO, F.J. GARCIA ALONSO und H. WERNER*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700, Würzburg (B.R.D.)

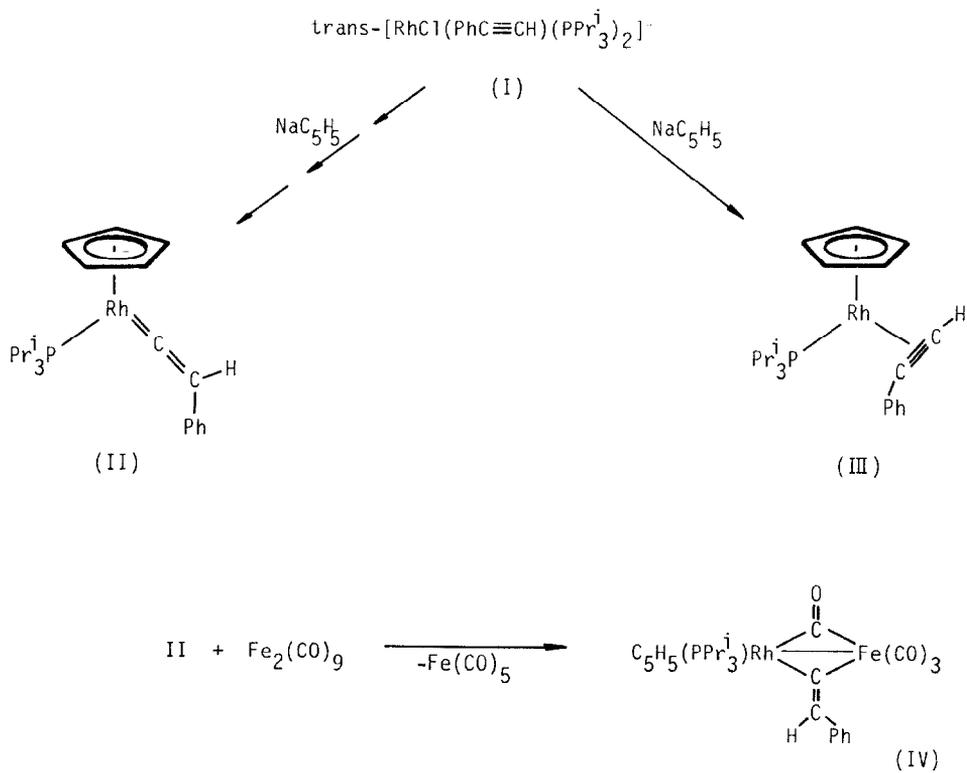
(Eingegangen den 18. Februar 1986)

Summary

The alkyne complex $C_5H_5Rh(PhC\equiv CH)PPr^i_3$ reacts with $Fe_2(CO)_9$ to form two isomeric dinuclear products, $C_5H_5(PPr^i_3)_2Rh(\mu-C=CHPh)(\mu-CO)Fe(CO)_3$ and $C_5H_5(PPr^i_3)Rh(\mu-\eta^1, \eta^3-CHCPhCO)Fe(CO)_3$. The X-ray crystal structure of the latter has been determined.

Der koordinativ ungesättigte 14-Elektronen-Komplex $[RhCl(PPr^i_3)_2]$ [1, 2] ist ausserordentlich reaktiv und addiert bereits unter sehr milden Bedingungen nicht nur CO, N₂ oder C₂H₄ [1] sondern auch Alkine unter Bildung quadratisch-planarer Verbindungen des Vaska-Typs [3, 4]. Mit Phenylacetylen bildet sich der Komplex *trans*- $[RhCl(PhC\equiv CH)(PPr^i_3)_2]$ (I), der in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen mit NaC₅H₅ entweder zu $C_5H_5Rh(=C=CHPh)PPr^i_3$ (II) oder zum Isomeren $C_5H_5Rh(PhC\equiv CH)PPr^i_3$ (III) reagiert [4]. Die Vinyliden-Verbindung II besitzt eine sehr elektronenreiche Rh=C-Doppelbindung, so dass mit zahlreichen elektrophilen Substraten Additionsreaktionen möglich sind [5]. Mit einem 16-Elektronen-Fragment wie z.B. $Fe(CO)_4$ entsteht der Zweikernkomplex IV (siehe Schema 1), in dem die aus dem Alkin $PhC\equiv CH$ in der Koordinationssphäre des Rhodiums entstandene Vinylidengruppe :C=CHPh zwei unterschiedliche Metallatome verbrückt [6].

Angesichts der hohen Aktualität, welche die Chemie von Heterometall-Mehrkernkomplexen gegenwärtig genießt [7], interessierte es uns herauszufinden, ob auch ausgehend von III, d.h. dem aus I entstehenden Produkt mit intaktem Alkinliganden, eine RhFe-Zweikernverbindung erhältlich ist. Die Umsetzung von III mit einer äquimolaren Menge $Fe_2(CO)_9$ in THF liefert neben noch nicht näher identifizierten Nebenprodukten hauptsächlich zwei Verbindungen, die chromatographisch getrennt werden können und von denen eine



SCHEMA 1

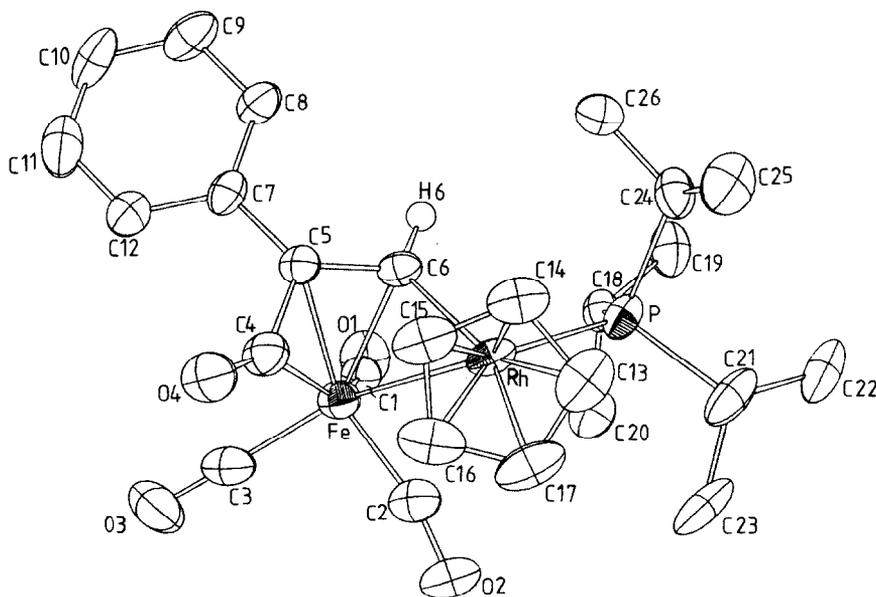


Fig. 1. Molekülstruktur von V im Kristall.

der schon bekannte Zweikernkomplex IV ist. Die zweite Verbindung V ist ein Isomer von IV und besitzt nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse [8] die in Fig. 1 gezeigte Struktur.

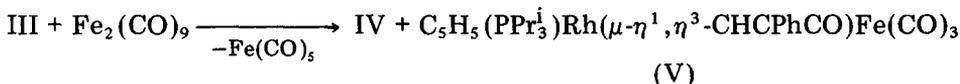


TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND -WINKEL (Grad) VON V (M ist der Schwerpunkt des C_5H_5 -Rings)

Rh—Fe	269.8(1)	Fe—C(2)	177.2(7)	C(2)—O(2)	117.0(8)
Rh—P	230.8(2)	Fe—C(3)	178.0(8)	C(3)—O(3)	113.9(9)
Rh—C(2)	256.9(7)	Fe—C(4)	195.7(7)	C(4)—O(4)	119.6(8)
Rh—C(6)	201.6(6)	Fe—C(5)	212.4(5)	C(4)—C(5)	146.9(8)
Rh—M	191.3	Fe—C(6)	206.3(6)	C(5)—C(6)	139.3(9)
Fe—C(1)	179.9(6)	C(1)—O(1)	116.1(8)	C(6)—H(6)	94(4)
Fe—Rh—P	106.54(5)	C(4)—Fe—C(5)	42.0(2)	O(4)—C(4)—C(5)	138.3(6)
Fe—Rh—C(6)	49.3(2)	C(4)—Fe—C(6)	72.0(3)	Fe—C(5)—C(4)	62.9(3)
P—Rh—C(6)	91.5(2)	C(5)—Fe—C(6)	38.8(2)	Fe—C(5)—C(6)	68.2(3)
M—Rh—Fe	126.3	Fe—C(1)—O(1)	172.7(5)	Fe—C(5)—C(7)	126.4(4)
M—Rh—P	125.4	Fe—C(2)—O(2)	166.5(6)	C(4)—C(5)—C(6)	111.4(5)
M—Rh—C(6)	131.8	Rh—C(2)—O(2)	119.0(5)	C(4)—C(5)—C(7)	120.8(5)
Rh—Fe—C(4)	80.1(2)	Fe—C(3)—O(3)	178.5(6)	C(6)—C(5)—C(7)	126.4(5)
Rh—Fe—C(5)	75.3(2)	Fe—C(4)—O(4)	145.3(5)	Rh—C(6)—C(5)	120.7(4)
Rh—Fe—C(6)	47.9(2)	Fe—C(4)—C(5)	75.1(4)	Rh—C(6)—H(6)	125(2)

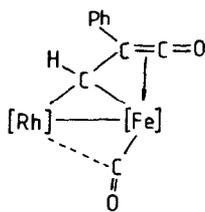
V enthält eine Metall—Metall-Bindung, welche mit 269.8(1) pm (Tab. 1) um 9.4 pm länger als diejenige in dem mit IV gut vergleichbaren Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{-}(\text{PPr}_3^i)\text{Rh}(\mu\text{-C=CH}_2)(\mu\text{-CO})\text{Fe}(\text{CO})_3$ ist [6]. Das Eisen- und das Rhodiumatom werden durch eine CHCPhCO-Gruppierung verbrückt, die durch C—C-Verknüpfung aus dem Alkin und einem CO-Liganden entstanden ist. Der Abstand Rh—C(6) (201.6(6) pm) ist mit dem Rh—C-Abstand zum verbrückenden Vinyliden-Kohlenstoffatom in $\text{C}_5\text{H}_5\text{-}(\text{PPr}_3^i)\text{Rh}(\mu\text{-C=CH}_2)(\mu\text{-CO})\text{Fe}(\text{CO})_3$ (201.1(3) pm) praktisch identisch. Im Gegensatz dazu ist der Abstand Fe—C(6) mit 206.3(6) pm relativ lang (vgl. Fe—C(=CH₂) im μ -Vinyliden-Komplex: 193.6(3) pm [6]), was darauf hinweist, dass die Bindungsverhältnisse allein mit der Grenzformel A nicht vollständig zu beschreiben sind. Die C—C-Abstände in der C₃-Brücke sprechen viel eher für eine wie unter B oder C gezeigte Struktur. Die Kohlenstoffatome C(4), C(5) und C(6) bilden mit dem Rhodiumatom einen fast planaren Bogen, wobei die Winkel an C(5) und der Winkel Rh—C(6)—C(5) nur wenig von 120° abweichen. Ähnliche Bindungsverhältnisse wie in V liegen vermutlich in dem von Knox et al. aus $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ und C_2Ph_2 erhaltenen Zweikernkomplex $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{Ru}]_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1, \eta^3\text{-CPhCPhCO})$ (VI) vor [9]. Der Winkel O—C—C ist in den beiden Verbindungen (V: 138.3(6) pm; VI: 138.1(4) pm) gleich. Die C—C-Abstände der C₃-Brücke in der Diruthenium-Verbindung unterscheiden sich allerdings nur wenig (142.3(6) und 146.1(5) pm [9]), was für die Dominanz einer allylischen Grenzformel (entsprechend C) spricht.

Im Gegensatz zu VI ist in V einer der drei CO-Liganden semi-verbrückend gebunden. Entscheidendes Kriterium hierfür ist der Winkel Fe—C(2)—O(2), der

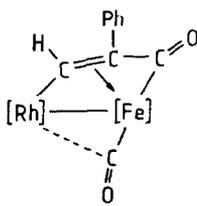
TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN VON V

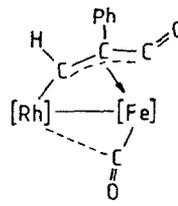
Atom	x	y	z
Rh	0.28624(5)	0.21589(3)	0.71523(3)
Fe	0.22863(8)	0.32846(4)	0.61460(6)
P	0.32736(17)	0.14074(8)	0.58514(12)
O(1)	0.27223(46)	0.33487(21)	0.38479(34)
O(2)	-0.02576(43)	0.25713(24)	0.63463(32)
O(3)	0.08978(52)	0.45341(27)	0.60694(44)
O(4)	0.28053(44)	0.39118(24)	0.82849(34)
C(1)	0.25361(55)	0.32806(29)	0.47427(50)
C(2)	0.08379(67)	0.27894(35)	0.63090(42)
C(3)	0.14273(64)	0.40433(39)	0.60899(50)
C(4)	0.30435(62)	0.36169(32)	0.74987(51)
C(5)	0.42345(55)	0.34322(30)	0.69033(40)
C(6)	0.40979(53)	0.28093(31)	0.64909(41)
C(7)	0.52636(64)	0.39263(32)	0.66108(43)
C(8)	0.64701(64)	0.37367(30)	0.61872(43)
C(9)	0.74406(68)	0.41976(41)	0.59485(46)
C(10)	0.71948(94)	0.48309(41)	0.60823(60)
C(11)	0.60050(110)	0.50249(39)	0.64924(80)
C(12)	0.50435(74)	0.45690(40)	0.67699(69)
C(13)	0.25555(105)	0.14068(40)	0.83873(49)
C(14)	0.37178(70)	0.17988(47)	0.87115(48)
C(15)	0.32217(80)	0.24047(44)	0.88955(47)
C(16)	0.17965(81)	0.24111(45)	0.86479(47)
C(17)	0.13884(84)	0.17969(56)	0.83572(57)
C(18)	0.32909(55)	0.17044(27)	0.44636(40)
C(19)	0.40544(67)	0.13118(29)	0.36635(46)
C(20)	0.18325(60)	0.18342(30)	0.40193(41)
C(21)	0.20785(78)	0.07078(35)	0.58786(53)
C(22)	0.23380(79)	0.01701(33)	0.50546(59)
C(23)	0.05615(79)	0.09151(38)	0.58978(56)
C(24)	0.49631(65)	0.10113(31)	0.60397(47)
C(25)	0.51086(77)	0.05581(34)	0.69546(56)
C(26)	0.61152(62)	0.14904(32)	0.60795(49)
H(6)	0.47878(394)	0.27035(196)	0.60339(302)



A



B



C

[Rh] = $C_2H_5(PPt_3)Rh$, [Fe] = $Fe(CO)_2$

mit $166.5(6)^\circ$ in dem für semi-verbrückende Carbonylgruppen typischen Bereich liegt [10]. Ausserdem ist der Abstand Rh—C(2) (256.9(7) pm) deutlich kürzer als die Summe der kovalenten Radien, so dass die Annahme einer Wechselwirkung zwischen dem Rhodium- und dem Kohlenstoffatom C(2) vernünftig ist.

Von den spektroskopischen Daten von V (für nähere Angaben siehe Vorschrift) ist zum einen die $\nu(CO)$ -Bande der CHCPhCO-Brücke bei 1720 cm^{-1} und zum anderen die Lage des Signals des Protons und des Kohlenstoffatoms

des CH-Brückenfragments im ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum bemerkenswert. In dem von Knox und Mitarbeitern ebenfalls dargestellten Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{Ru}]_2-(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1, \eta^3\text{-CHCHCO})$ werden die betreffenden Signale der metallgebundenen CH-Gruppe bei δ 10.94 (^1H) bzw. 156.7 ppm (^{13}C) gefunden [9].

Präparative Vorschrift

Eine Lösung von 650 mg (1.51 mmol) III in 40 ml THF wird mit 550 mg (1.51 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ versetzt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum wird das verbleibende Öl in 25 ml Hexan gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Mit Hexan werden zunächst geringe Mengen nicht näher identifizierter Nebenprodukte und danach mit Hexan/Benzol 12/1 zwei unterschiedlich schnell wandernde rote Zonen eluiert. Die erste Zone enthält den μ -Vinyliden-Komplex IV [6], der an Hand des ^1H -NMR-Spektrums charakterisiert wird. Die zweite Zone enthält den Zweikernkomplex V, der nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes aus THF/Pentan bei -78°C in Form roter Kristalle anfällt. Ausbeute 280 mg (31%). (Gef.: C, 52.61; H, 5.62.

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{FeO}_4\text{PRh}$ ber.: C, 52.19; H, 5.39%). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1990, 1935, 1875, 1720 cm^{-1} . ^1H -NMR (C_6D_6) (δ , ppm): $\delta(\text{RhCH})$ 9.62(d), $J(\text{PH})$ 14.0 Hz; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.30(m); $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.17(bs); $\delta(\text{PCH})$ 2.42(m); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.47(dd), $J(\text{PH})$ 14.0, $J(\text{HH})$ 7.0 Hz und 1.43(dd), $J(\text{PH})$ 13.8, $J(\text{HH})$ 7.2 Hz. ^{31}P -NMR (CDCl_3): δ 55.49(d), $J(\text{RhP})$ 183.1 Hz. ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta(\text{CCO})$ 228.26(s); $\delta(\text{CO})$ 215.08(s); $\delta(\text{RhCH})$ 156.33(dd), $J(\text{PC})$ 13.1, $J(\text{RhC})$ 33.7 Hz; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 139.03(s), 128.55(s), 126.80(s), 126.69(s); $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 91.48(s); $\delta(\text{CCO})$ 63.10(s); $\delta(\text{PCH})$ 27.01(d), $J(\text{PC})$ 21.6 Hz; $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 20.09(s) und 19.47(s).

Dank. Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Ministerio de Educacion y Ciencia, Spanien, und durch grosszügige Sachspenden der Firmen BASF AG, Ludwigshafen, DEGUSSA, Hanau, und HM-Leasing, Heidelberg, unterstützt. Herrn Dr. W. Buchner, Herrn Dr. D. Scheutzow und Herrn C.P. Kneis danken wir für NMR-Messungen und Frau U. Neumann für Elementaranalysen.

Literatur

- 1 C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego und A. Zazetta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1828.
- 2 H. Werner, J. Wolf und A. Höhn, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 395.
- 3 H. Werner, J. Wolf, U. Schubert und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) C63.
- 4 J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 414.
- 5 (a) H. Werner, J. Wolf, R. Zolk und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1022; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 981; (b) H. Werner, J. Wolf, G. Müller und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 431; (c) H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 6 F.J. Garcia Alonso, H. Werner, K. Peters und H.G. von Schnering, Publikation in Vorbereitung; siehe auch: H. Werner, F.J. Garcia Alonso, H. Otto, K. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) C5.
- 7 (a) W.A. Gladfelter und G.L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.*, 18 (1980) 207; (b) B.F.G. Johnson (Ed.), *Transition Metal Clusters*, John Wiley and Sons, New York, 1980.

- 8 Einkristalle aus Hexan; Messung mit Kristall der Grösse $0.4 \times 0.3 \times 0.04$ mm. Monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z = 4$), a 982.7(3), b 2066.0(7), c 1262.2(4) pm, β 92.52(2) $^\circ$, V 2560×10^6 pm 3 , ρ (ber.) 1.59 g/cm 3 , ρ (exp.) 1.55 g/cm 3 . 3777 unabhängige Reflexe ($5^\circ \leq 2\theta \leq 47^\circ$, Mo-K α , Graphitmonochromator, λ 71.069 pm). $R = 0.042$, $R_w = 0.034$ für 2826 Strukturfaktoren ($F_o \geq 3.92\sigma(F_o)$). Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51804 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 9 A.F. Dyke, S.A.R. Knox, P.J. Naish und G.E. Taylor, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1980) 409; J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1982) 1297.
- 10 R. Colton und M.J. McCormick, Coord. Chem. Rev., 31 (1980) 1.