

Ernst Otto Fischer und Henning Wawersik

Über Aromatenkomplexe von Metallen, CIII¹⁾

Trirhodium-tetracyclopentadienyl-hydrid $\text{Rh}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{H}$

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 3. Juli 1967)

Aus den Produkten der Umsetzung von RhCl_3 mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ in Äther mit nachfolgender Hydrolyse wurde das in organischen Medien lösliche, schwarzbraune, diamagnetische $\text{Rh}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{H}$ durch Säulenchromatographie unter Luftabschluß gewonnen. Röntgenographische, massenspektrometrische, PMR- und IR-Untersuchungen zeigen, daß ein symmetrischer Rh-Dreiring vorliegt, dessen Metallatome je einen π -gebundenen, symmetrischen C_5H_5 -Liganden tragen. Ihre Schalenauffüllung erfolgt durch π -Bindung zum vierten, koplanar mit der Ringebene liegenden, vermutlich „Allyl“-Olefin-Struktur aufweisenden C_5H_5 -Ring, sowie durch je zwei Rh—Rh-Bindungen. Der Hydridwasserstoff dürfte sich, zumindest im Zeitmittel, auf der Symmetrieachse durch das Zentrum des Rh-Dreirings aufhalten.

Da sich Übergangsmetallsalze mit Alkali- oder Erdalkalicyclopentadienylen oftmals unter Verminderung der Oxydationsstufe der Metalle zu Cyclopentadienyl-Komplexen umsetzen, vermuteten wir auch in den Reaktionsmischungen zur Darstellung von $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ aus RhCl_3 und $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ die Bildung von Verbindungen mit niedrigerwertigem Rhodium. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung der benzolisch/ätherischen Phase, die nach Hydrolyse der Reaktionsansätze anfiel, beobachteten wir — den gefärbten Einzelzonen und einigen qualitativen Nachweisen zufolge — eine ganze Anzahl von Rhodium-cyclopentadienyl-Komplexen. Ihre Identifizierung mißlang jedoch im allgemeinen wegen der meist sehr niedrigen Ausbeuten. In größerer, für die Analyse ausreichender Menge erhielten wir, wie bereits kurz erwähnt^{2,3)}, neben $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_5\text{H}_6$ ⁴⁾ nur noch eine tiefbraune Verbindung der Bruttoformel $\text{Rh}_3\text{C}_{20}\text{H}_{20(21)}$.

Auf Grund der Analyse, des Molekulargewichts und spektroskopischer Daten postulierten wir für diese einen Molekülaufbau, in dem ein dreigliedriger Rhodiumring von vier Cyclopentadienylringen umgeben sein sollte^{2,3)}. Der Diamagnetismus des ungeladenen Komplexes erschien nur bei Annahme eines weiteren Wasserstoffatoms pro Molekül plausibel, dessen Vorhandensein zunächst noch ungesichert blieb. Inzwischen haben eine dreidimensionale Fourier-Analyse⁵⁾, massenspektrometrische sowie ergänzende PMR-Untersuchungen endgültig die Struktur des Komplexes und seine Summenformel $\text{Rh}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{H}$ gesichert.

¹⁾ CII. Mittell.: E. O. Fischer und M. W. Schmidt, Chem. Ber. 100, 3782 (1967).

²⁾ H. Wawersik, Diplomarb., Univ. München 1965.

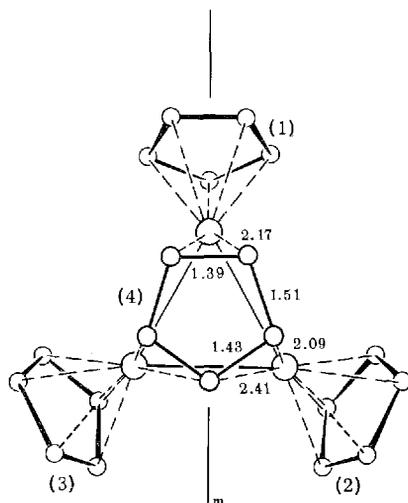
³⁾ E. O. Fischer und H. Wawersik, J. organomet. Chem. 5, 559 (1966).

⁴⁾ E. O. Fischer und U. Zahn, Chem. Ber. 92, 1624 (1959).

⁵⁾ E. O. Fischer, O. S. Mills, E. F. Paulus und H. Wawersik, Chem. Commun., im Druck.

Eigenschaften und Struktur

$\text{Rh}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{H}$ bildet schwarzbraune, luftstabile Kristalle. Es sublimiert im Hochvakuum bei 120° und zersetzt sich bei Normaldruck ohne zu schmelzen oberhalb von 200° . Auch in Lösung ist der Komplex bemerkenswert luftstabil. Auf der Chromatographiesäule tritt allerdings in Gegenwart von Luftsauerstoff oder, wenn die Säule nicht durch vorlaufende Substanzen des Reaktionsansatzes desaktiviert ist, rasch Zersetzung ein. Bei Behandlung mit starkem Alkali zeigt der Hydridwasserstoff keinen sauren Charakter; verdünnte Mineralsäuren bewirken oxydative Zersetzung.



Strukturmodell des Trirhodium-tetracyclopentadienyl-hydrids
(Abstandswerte nach Mills und Paulus⁵⁾)

Die Abbild. gibt die röntgenographisch gefundene Struktur des Komplexes sowie einige seiner im Zusammenhang mit dieser Arbeit interessierenden C—C- und Rh—C-Abstände wieder. Drei äquivalente Cyclopentadienylringe sind an je ein Rhodiumatom π -gebunden. Die drei Rhodiumkerne bilden ein dreikerniges Metall-, „cluster“, über dessen Metallring-Ebene koplunar der vierte Cyclopentadienylring liegt. Die Stellung des Hydridwasserstoffs ist längs der Symmetrieachse durch das Zentrum des Rhodiumrings zu vermuten.

Das PMR-Spektrum, aufgenommen in C_6D_6 , zeigt 2 Signalgruppen bei $\tau = 4.75$ und 5.9 im Intensitätsverhältnis $\sim 3.1:1$, ferner eine wesentlich schwächere Signalgruppe bei $\tau = 22.47$. Die Lage des Signals bei $\tau = 4.75$ sowie seine Aufspaltung in ein Dublett mit $J = 0.3$ Hz sind typisch für an Rhodium(I) π -gebundenes Cyclopentadienyl^{2,6)}. Es wird den drei äquivalenten Cyclopentadienylringen zugeordnet. Das Signal des vierten C_5H_5 -Rings erscheint als Quartett bei $\tau = 5.9$ mit $J = 0.8$ Hz und einer angenäherten Intensitätsverteilung 1:3:3:1. Die Aufspaltung ist durch Spin-

⁶⁾ M. L. H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1959, 3753.

Spin-Kopplung mit den drei Rhodiumkernen verursacht, wobei der relativ große Wert der Kopplungskonstanten auf eine stark kovalente Bindung zwischen den Metallatomen und dem Cyclopentadienylring hindeutet. Das PMR-Spektrum bleibt auch bei Erwärmung der Substanzprobe bis auf 90° unverändert. Damit läßt sich die zunächst erwogene Möglichkeit, daß das Signal bei $\tau = 5.9$ ein A_2B_2 -System einer Cyclopentadienstruktur mit zwei isolierten π -Bindungen zu je einem Rhodiumatom und einer σ -Rh—C-Bindung repräsentiert, bereits mit ziemlicher Sicherheit ausschließen. Das anfänglich nicht gefundene Hydridwasserstoffatom wurde schließlich in gesättigter C_6D_6 -Lösung als Quartett bei $\tau = 22.47$ mit $J = 26.5$ Hz beobachtet. Auch hier folgt aus der Multiplettaufspaltung eine gleichwertige Bindungsbeziehung zu allen drei Rhodiumatomen, die jedoch auch nur durch einen zeitlichen Mittelungseffekt bedingt sein kann.

Das IR-Spektrum läßt sich der röntgenographisch gefundenen Struktur ebenfalls plausibel zuordnen. Es enthält alle für π -Cyclopentadienyl-Komplexe typischen Absorptionen bei 3077 (ν_{CH}), 2976 (ν_{CH}), 1412 (ω_{CC}), 1099 (γ_{CH}), 1005 (δ_{CH}), 826, 771 (γ_{CH}), 409, 333/cm sowie eine zusätzliche starke Bande bei 1333/cm. Die meisten dieser Banden weisen Schultern auf oder sind aufgespalten, was u. U. durch die zwei wesentlich voneinander verschiedenen Cyclopentadienylring-Arten in $Rh_3(C_5H_5)_4H$ verursacht sein kann. Die hohe Intensität der Schwingung bei 1099/cm ist als Beweis für einen stark kovalenten Bindungscharakter zwischen C_5H_5 -Ring und Metall anzusehen⁷⁾.

Die Schwingung bei 1333/cm könnte im Prinzip als ω_{CC} -Frequenz des ausgezeichneten Cyclopentadienylrings (4) aufgefaßt werden, da sich die ω_{CC} -Schwingung als besonders empfindlich gegenüber einer Änderung des Bindungscharakters des C_5H_5 -Rings erweist — in ionogenen Metall-Cyclopentadienylen ist sie bis zu 90/cm gegenüber den π -Cyclopentadienyl-Komplexen verschoben. Andererseits findet man aber eine Schwingung vergleichbarer Intensität bei 1341/cm auch im Spektrum eines inzwischen gefaßten Komplexes $Rh_3(C_5H_5)_3(CO)_3$ ⁸⁾, der nach der Röntgenstrukturanalyse⁹⁾ ganz ähnlich wie $Rh_3(C_5H_5)_4H$ aufgebaut ist. Seine drei verbrückenden CO-Gruppen ersetzen den C_5H_5 -Ring (4) des Trirhodium-tetracyclopentadienylhydrids. Die Absorption bei 1333/cm ist demnach wohl kaum als ω_{CC} -Frequenz des Rings (4) zu deuten.

Die Schwingung des Rhodiumrings in $Rh_3(C_5H_5)_4H$ liegt bei 206/cm. Zum Vergleich wurde das Spektrum von $Ni_3(C_5H_5)_3(CO)_2$ ¹⁰⁾ herangezogen; hier liegt die Metallring-Schwingung bei 177/cm. Die Schwingung des Rhodiumrings dürfte trotz der schwereren Rhodiumkerne durch den Einfluß des koplanaren Cyclopentadienylrings zu höheren Frequenzen verschoben sein.

Im typischen Hydridbereich des IR-Spektrums¹¹⁾ ist eine Metall-H-Schwingung bei $Rh_3(C_5H_5)_4H$ nicht eindeutig zu erkennen. Gleiches wurde bereits früher bei einer

7) H. P. Fritz, Adv. Organomet. Chem. **1**, 239 (1964).

8) E. O. Fischer und H. Schuster-Woldan, unveröffentl. Ergebnisse.

9) O. S. Mills und E. F. Paulus, Chem. Commun. **1966**, 815.

10) E. O. Fischer und C. Palm, Chem. Ber. **91**, 1725 (1958).

11) M. L. H. Green, Angew. Chem. **72**, 719 (1960).

Reihe anderer Metall-Hydrid-Komplexe beobachtet¹²⁻¹⁴). Im vorliegenden Fall ist dies insofern erklärlich, als nach dem PMR-Spektrum eine Bindungsbeziehung des Wasserstoffs zu allen drei Rhodiumatomen besteht. Eine Rh...H...Rh-Wasserstoffbrücke könnte im IR-Spektrum durchaus unentdeckt bleiben. Eine Metall...H...Metall-Wasserstoffbrücke war ebenfalls für $\text{Re}_3(\text{CO})_{12}\text{H}_3$ angenommen worden¹⁴). Auch dort hatte sich die Zuordnung der Hydridschwingung als schwierig erwiesen.

Diskussion

Drei- oder mehrkernige Metall-, „cluster“-Verbindungen, über die in jüngster Zeit zusammenfassend berichtet wurde¹⁵), waren bislang namentlich in Form von Metallhalogeniden, -oxiden und -carbonylen, sowie in wenigen Fällen als gemischte Cyclopentadienyl-carbonyl-Komplexe bekannt. Mit $\text{Rh}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{H}$ wurde nun erstmals ein „reiner“ mehrkerniger Metall-cyclopentadienyl-hydrid-Komplex gefunden. Wie in den isoelektronischen Verbindungen $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ oder dem inzwischen isolierten $\text{Rh}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_3$ ⁸) erreichen die Metallkerne eine Edelgaselektronenkonfiguration. Die oft bemerkenswerte Stabilität analoger Verbindungen dürfte darin begründet sein.

Die Struktur von $\text{Rh}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{H}$ verdient besonders wegen der gleichzeitigen Bindung des Cyclopentadienylrings (4) an alle drei Rhodiumkerne Interesse. Die Röntgenstrukturanalyse ergab geringfügig unterschiedliche CC-Bindungslängen innerhalb dieses ausgezeichneten C_5H_5 -Rings (vgl. Abbild.). Obwohl die Differenzen nicht signifikant sein müssen, sind sie doch beachtenswert im Zusammenhang mit der in letzter Zeit mehrfach erörterten Möglichkeit, wonach u. U. die 5zählige Symmetrie π -gebundener Cyclopentadienylringe in C_5H_5 -Komplexen aufgehoben wird¹⁶⁻¹⁸). Bennett et al.¹⁷) belegten an Hand der Strukturdaten von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}[\text{C}_6(\text{CF}_3)_6]$ u. a., daß die Elektronendichteverteilung in diesen Verbindungen sinnvoll als „Allyl“-Olefin-System angesehen werden kann: 

Zur theoretischen Begründung wurde angeführt, daß die unsymmetrische Verteilung der übrigen Komplexliganden die Entartung der bindenden d_{xz} - und d_{yz} -Bahnfunktionen aufhebt, wodurch dann auch die Entartung der e_1 -Orbitale der C_5H_5 -Ringe und gleichzeitig deren zylindrische Elektronendichteverteilung gestört wird.

Eine MO-Betrachtung für $\text{Rh}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{H}$ ergibt zwar, daß sich aus den Bahnfunktionen der Rhodiumkerne durchaus Orbitale geeigneter Symmetrie zur Bindung eines vollsymmetrisierten C_5H_5 -Rings aufbauen lassen¹⁹). Dennoch deuten die erhaltenen CC-Abstände auch im Falle von $\text{Rh}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{H}$ unseres Erachtens eher auf die Ausbildung eines „Allyl“-Olefin-Systems innerhalb des C_5H_5 -Rings (4) hin; die Einzelwerte liegen in den von Bennett et al. mitgeteilten Bereichen¹⁷). Eine Stützung dieses

¹²) J. A. Chopoorian, J. Lewis und R. S. Nyholm, Nature [London] **190**, 528 (1965).

¹³) J. M. Smith, W. Fellmann und L. H. Jones, Inorg. Chem. **4**, 1361 (1965).

¹⁴) D. K. Huggins, W. Fellmann, J. M. Smith und H. D. Kaesz, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4841 (1964).

¹⁵) F. A. Cotton, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **XX**, 389 (1966).

¹⁶) L. F. Dahl und C. H. Wei, Inorg. Chem. **2**, 713 (1963).

¹⁷) M. J. Bennett, M. R. Churchill, M. Gerloch und R. Mason, Nature [London] **201**, 1318 (1964).

¹⁸) J. M. Coleman und L. F. Dahl, J. Amer. chem. Soc. **89**, 542 (1967).

¹⁹) R. D. Fischer, persönliche Mitteil.

Arguments durch das PMR-Spektrum ist wegen eines raschen Wechsels valenztautomerer Formen, der auch im Falle des Vorliegens eines „Allyl“-Olefin-Systems alle H-Atome gleichwertig erscheinen ließe, nicht zu erwarten. Dagegen zeigt ein Vergleich mit den Komplexen $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ²⁰ oder $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{H}]^-$ ^{20, 21}, in denen die Elektronenschale der Metallkerne ebenfalls aufgefüllt ist, daß auch in anderen Fällen verschiedenartige Bindungen der Metallatome zu Liganden oberhalb der Metallringebene ausgebildet werden.

Auch die bislang nicht zugeordnete IR-Absorption bei 1333/cm im Spektrum von $\text{Rh}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{H}$ könnte als Hinweis auf eine „Allyl“-Olefin-Struktur dienen, was sich mit dem Auftreten ähnlicher Schwingungen in anderen Allyl-Metall-Komplexen decken würde²²). Wie eine Betrachtung der IR-Spektren einer großen Anzahl von Cyclopentadienyl-Verbindungen zeigt, tritt eine entsprechende Bande mittlerer bis starker Intensität zwischen 1330 und 1360/cm vornehmlich dann auf, wenn die örtliche Symmetrie der Metallcyclopentadienyle auf der dem C_5H_5 -Ring gegenüberliegenden Seite des Komplexes niedrig ist (≤ 2 zählig). Beispiele dieser Art sind die mehrkernigen Verbindungen $\text{Rh}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, $\text{Rh}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_3$, $\text{Ni}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_2$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$, sowie $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$. Im $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ ist eine entsprechende Absorption dagegen wesentlich schwächer, und an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Tc}(\text{CO})_3$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ wird sie nicht mehr beobachtet. Komplexe mit Kegel- (C_{5v}) oder Doppelkegelstrukturen (D_{5h} , D_{5d}) zeigen in dem erwähnten Frequenzbereich keine oder nur schwache Absorptionen. Die Schwingung ist also meistens dann zu beobachten, wenn in Analogie zu den bisher gefundenen Beispielen eine Aufhebung der zylindrischen Symmetrie des C_5H_5 -Rings möglich erscheint. Ein systematischer Vergleich von IR-Spektren einer genügenden Zahl gesicherter „unsymmetrischer“ Strukturen ist unter diesem Gesichtspunkt beabsichtigt. Auch andere Erklärungen der entsprechenden IR-Banden sind noch in Betracht zu ziehen. Sie könnten an sich Kombinationsschwingungen verschiedener Grundschwingungen darstellen. Doch wäre dabei ihr verstärktes Auftreten in Molekülen mit niedriger Symmetrie erstaunlich. Nach der Methode der „local symmetry“ sollte nämlich der C_5H_5 -Ring stets in gleichem Maße den Auswahlregeln für C_{5v} -Symmetrie gehorchen, und Kombinationsschwingungen mit Grundschwingungen der anderen Molekülhälfte sollten selten sein. Ferner erscheint es auch denkbar, daß bei den hier betrachteten Verbindungen das Konzept der „local symmetry“ nicht generell anwendbar ist, so daß möglicherweise entartete Grundschwingungen aufspalten.

Wir danken Herrn Prof. O. S. Mills, Herrn Dozent Dr. H. P. Fritz und Herrn Dr. R. D. Fischer für wertvolle Diskussionen. Der Fonds der Chemischen Industrie gewährte ein wertvolles Stipendium (H. W.), die Deutsche Forschungsgemeinschaft eine Sachbeihilfe.

²⁰) L. F. Dahl und J. F. Blount, *Inorg. Chem.* **4**, 1373 (1965).

²¹) J. R. Case und U. C. Whiting, *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 4632.

²²) H. P. Fritz, *Chem. Ber.* **94**, 1217 (1961); M. L. H. Green und P. L. I. Nagy, *Adv. Organomet. Chem.* **2**, 325 (1964).

Beschreibung der Versuche

Trirhodium-tetracyclopentadienyl-hydrid: Die Umsetzung von C_5H_5MgBr mit $RhCl_3$ sowie die Chromatographie haben unter peinlichstem Luftausschluß zu erfolgen: In einem 500-ccm-Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Magnetrührer, werden 6 g *Magnesiumspäne* vorgelegt. Man läßt unter Rühren eine Lösung von 22 ccm *Äthylbromid* in 60 ccm Äther zutropfen. Nach Umsetzung des Magnesiums trägt man in einem Guß eine Lösung von 22 ccm frisch dest. *Cyclopentadien* in 60 ccm Benzol ein und rührt zunächst 1 Stde. bei Raumtemperatur, anschließend bis zum Abklingen der Äthanentwicklung ca. 4 Stdn. unter Rückfluß. Zu der abgekühlten Lösung gibt man 8 g wasserfreies *RhCl_3*. Das Gemisch wird 18 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, danach nochmals 1 Stde. unter Rückfluß. Es entsteht eine schwarzbraune Lösung. Überschüss. Grignard-Reagenz darin wird mit 150 ccm eiskaltem Wasser unter äußerer Kühlung hydrolysiert. Man filtriert die zähflüssige Suspension, wäscht den Rückstand sehr gründlich mit Benzol aus und trennt die schwarzbraune benzolische Phase von der schwarzgrünen wäbr. Phase. Die benzolische Lösung wird i. Vak. eingengt, bis nur noch ein Öl hinterbleibt, das, in 5–10 ccm Hexan aufgenommen, chromatographiert wird (75 × 1.5-cm-Säule mit Al_2O_3 , Woelm, neutral, 3% Wasser). Nach Elution mit 2–3 l Hexan (60–72 Stdn.) isoliert man eine kräftig braun gefärbte Lösung. Man engt das Eluat auf ~20 ccm ein und erhält kleine, schwarzbraune Kristalle, die noch 2mal aus Hexan umkristallisiert werden. Hierzu löst man das Rohprodukt in mehreren kleinen Portionen Hexan unter gelindem Erwärmen, engt die vereinigten, filtrierten Lösungen weitgehend i. Vak. ein und kühlt die Lösung langsam auf -78° . Ausb. 200 mg (3%, bez. auf $RhCl_3$).

$Rh_3C_{20}H_{21}$ (570.1) Ber. Rh 54.15 C 42.14 H 3.71 Gef. Rh 53.30 C 42.32 H 3.78
Mol.-Gew. 570 (massenspektrometr.)
571 (osmometr. in Benzol)

Das *IR-Spektrum* wurde im Bereich von 5000–650/cm mit einem Perkin-Elmer IR-Spektrographen Modell 21 in KBr und im Bereich von 700–35/cm in Nujol-Aufschlammung mit einem Beckman IR 21 Gitterspektrographen aufgenommen:

3077 m, 2976 w, 1425 sh, 1348 sh, 1333 s, 1312 s, 1287 w, 1256 w, 1099 s, 1064 sh, 1057 m, 1040 w, 1005 s, 992 m, 941 m, 905 w, 881 w, br, 846 w, 826 s, 821 sh, 797 sh, 778 s, sh, 771ss, 653 ms, 573 w, 462 m, 409 s, 333 s, 318 m, 206 s.

Das *PMR-Spektrum* wurde in C_6D_6 bei 30° und 90° mit einem Spektrometer Varian A 60 aufgenommen. Die angegebenen τ -Werte beziehen sich auf TMS als inneren Standard.