

Übergangsmetall-Methylen-Komplexe, XV¹⁾**Synthese und Molekülstruktur von μ -Schwefeldioxid(*S*)-bis[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)rhodium](*Rh* – *Rh*)**Wolfgang A. Herrmann^{*a}, Johann Plank^a, Manfred L. Ziegler^b und Peter Wülknitz^b

Institut für Chemie der Universität Regensburg^a,
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1, und
 Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^b,
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 30. Juni 1980

Im Zuge einer quantitativen Substitution der Carbonyl-Brücke gegen einen SO₂-Liganden reagiert der Carbonylrhodium-Komplex μ -CO[(η^5 -C₅H₅)Rh(CO)]₂ (**1**) mit Schwefeldioxid in Diethylether bei Raumtemperatur unter Bildung von μ -Schwefeldioxid(*S*)-bis[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)rhodium](*Rh* – *Rh*) (**2**), das auch bei Umsetzung von **1** mit Fluorsulfonsäure-methylester entsteht. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse beweist nicht nur die aus der *trans*-Anordnung identischer Ligandensätze (C₅H₅, C₅H₅ bzw. CO, CO) resultierende *S,S*- bzw. *R,R*-Konfiguration der Metallzentren sowie das Vorliegen eines Rh,S,Rh'-Dreieringsystems, sondern auch die enge strukturelle Verwandtschaft der verbrückten Komplexe des Typs (μ -X)[(η^5 -C₅H₅)Rh(CO)]₂ (X = CH₂, CO, SO₂).

Transition Metal Methylene Complexes, XV¹⁾**Synthesis and Molecular Structure of μ -(Sulfur dioxide-*S*)-bis[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)rhodium](*Rh* – *Rh*)**

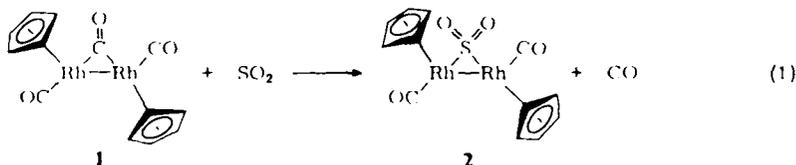
The carbonylrhodium complex (μ -CO)[(η^5 -C₅H₅)Rh(CO)]₂ (**1**) reacts with sulfur dioxide in diethyl ether at room temperature *via* quantitative replacement of the carbonyl bridge by a SO₂ ligand to yield μ -(sulfur dioxide-*S*)-bis[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)rhodium](*Rh* – *Rh*) (**2**), this complex being formed from the reaction of **1** with methyl fluorosulfonate as well. A single-crystal X-ray diffraction study not only proves *S,S*- or *R,R*-configuration, resp., of the metal centers resulting from *trans*-oriented sets of corresponding ligands (C₅H₅, C₅H₅ and CO, CO), resp., and the presence of a three-membered Rh,S,Rh'-framework, but furthermore demonstrates the close structural similarity of bridged complexes belonging to the series (μ -X)[(η^5 -C₅H₅)Rh(CO)]₂ (X = CH₂, CO, SO₂).

Nachdem Übergangsmetall-Methylen-Komplexe mit brückengebundenen CH₂-Funktionen als präparativ leicht zugängliche Verbindungsklasse erkannt waren²⁾, wurden sie sowohl strukturchemisch^{3,4)} als auch bindungstheoretisch⁵⁾ intensiv untersucht und dabei als Dimetallacyclopropane charakterisiert⁵⁾. Aufgrund ihrer erstaunlich hohen, letztlich zu Methylidin(CH)-Komplexen führenden Reaktivität gegenüber Brönsted-Säuren^{1,6,7)} sowie der unter milden Bedingungen ablaufenden Reaktionen mit Wasserstoff und Ethylen⁸⁾ beginnt sich die präparative Vielfalt dieser Substanzklas-

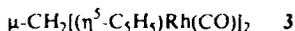
se abzuzeichnen, die neue Wege zum mechanistischen Verständnis der katalytischen Hydrierung von Kohlenmonoxid verspricht⁹⁾. Röntgenstruktur-¹⁰⁾ und Neutronenbeugungsanalysen¹¹⁾ haben erstmals am Beispiel der Rhodium-Verbindung $\mu\text{-CH}_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ nachweisen können, daß sich der Ersatz einer Methylen-Brücke durch elektronisch äquivalente π -Akzeptor-Liganden wie z. B. CO oder Vinylidene auf die Dreiring-Geometrie nicht signifikant niederschlägt¹²⁾, was *Hofmann* anhand von MO-Rechnungen aus theoretischer Sicht erklärt hat⁵⁾. Diese Voraussage findet nun durch den vorliegenden Bericht über die Synthese und Molekülstruktur des homologen Schwefeldioxid-Komplexes $(\mu\text{-SO}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ eine unabhängige Bestätigung.

Präparative und spektroskopische Ergebnisse

Einwirkung von gasförmigem Schwefeldioxid auf eine Lösung des Carbonylrhodium-Komplexes $(\mu\text{-CO})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ (**1**) in Ether führt bei Raumtemperatur unter quantitativer Substitution der Carbonyl-Brücke durch den SO_2 -Liganden zum neuen μ -Schwefeldioxid-Komplex **2** (Gl. (1)). μ -Schwefeldioxid(*S*)-bis[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)rhodium](*Rh-Rh*) bildet sich bemerkenswerterweise auch bei Umsetzung von **1** mit Fluorsulfonsäure-methylester in Ether; von dieser Reaktion hatten wir ursprünglich in Analogie zur Protonierung der elektronenreichen Metall-Metall-Bindung des Stammcarbonyls **1**¹³⁾ dessen Methylierung erwartet.



Die Konstitution der diamagnetischen, sowohl im kristallisierten Zustand als auch in Lösung luftstabilen Komplexverbindung folgt aus den IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und $(^1\text{H})^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (Tab. 1) nur soweit, als zwei $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})$ -Bausteine über eine Schwefeldioxid-Brücke sowie eine Metall-Metall-Bindung miteinander verknüpft sind. Nach Ausweis der an hochangereichertem $[^{13}\text{CO}]$ -**2** aufgenommenen $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (vgl. Tab. 1) findet ein auf der NMR-Zeitskala rascher Austausch der beiden Carbonyl-Gruppen bei $+29^\circ\text{C}$ ebensowenig statt wie im isostrukturellen Methylen-Komplex **3**¹⁴⁾,



womit sich die verbrückten SO_2 - und CH_2 -Komplexe **2** bzw. **3** hinsichtlich der Moleküldynamik vom Stammcarbonyl $(\mu\text{-CO})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ (**1**)^{15a)} und dessen Phosphit-Derivat $(\mu\text{-CO})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\text{CO})\{\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\}]$ ^{15b)} auffallend unterscheiden.

Aus dem Vergleich der Festkörper-IR-Spektren der strukturell gleichartigen Verbindungen **1**–**3** folgt, daß die für **2** beobachteten intensiven Absorptionen bei 1207, 1056 und 502 cm^{-1} [KBr] von den antisymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen bzw. der Deformationsschwingung der SO_2 -Brücke hervorgerufen werden; für das freie SO_2 -Molekül wurden die entsprechenden ν - und δ -Schwingungen bei erwartungsgemäß höheren Frequenzen gefunden (1340 cm^{-1} [$\nu(\text{SO}_2)_{\text{as}}$]; 1150 cm^{-1} [$\nu(\text{SO}_2)_{\text{s}}$] bzw. 524 cm^{-1}

Tab. 1. Spektroskopische Daten des Schwefeldioxid-Komplexes **2**

IR (cm ⁻¹) ^{a)}	3106 s (3118 Sch), 3079 s [νCH, KBr]; 2000 sst [νCO, KBr]; 1207 st, 1056 st-sst [νSO, KBr]; 502 st [δSO, KBr]; 1065, 1042, 809, 457 [übrige Banden, st; KBr].
¹ H-NMR ^{b)}	(90 MHz; +29°C; int.-TMS; CDCl ₃); τC ₅ H ₅ 4.35 (Pseudotriplett; ² J _{Rh,H} = 0.44 Hz).
¹ H, ¹³ C-NMR ^{b)}	(22.63 MHz; +29°C; int.-TMS; CD ₂ Cl ₂ ; 47% ¹³ CO-Anreicherung); δC ₅ H ₅ 91.66 [d; ¹ J _{Rh,C} = 3.5 Hz], δCO 189.22 [d; ¹ J _{Rh,C} = 83 Hz].
MS ^{c)}	(P = 70 eV, T ₀ = 130°C, T _E = 170°C, Em = 0.3 mA): M ⁺ • (m/e 456; rel. Int. 4%), [M - SO ₂] ⁺ • (392; 5), [M - SO ₂ - 2 CO] ⁺ • ≙ (C ₅ H ₅) ₂ Rh ²⁺ • (336; 2), (C ₅ H ₅) ₂ Rh ⁺ • (233; 100), (C ₅ H ₅)Rh ⁺ • (168; 10).

^{a)} Beckman 4240; Reproduzierbarkeit ± 1 cm⁻¹. - ¹³CO-markierte Präparate ergeben mit Ausnahme des CO-Bereichs deckungsgleiche IR-Spektren; [¹³CO]-**2** (47% Gesamt-¹³CO): 2000 sst (ν¹²CO), 1961 sst (ν¹³CO) [KBr]. - ^{b)} Bruker WH-90. - ^{c)} Varian MAT CH-5; Zuordnung durch „metastabile“ Peaks sowie Hochauflösung (Varian 311-A) gesichert.

[δ(SO₂)] (Acetonitril)¹⁶⁾. Da jedoch die Infrarot-Daten keine stichhaltige, diagnostische Unterscheidungsmöglichkeit zwischen der μ,η¹- und der ebenfalls denkbaren μ,η²-Koordination des Schwefeldioxid-Liganden erlauben^{17,18)}, führten wir zur Ermittlung der Stereochemie von **2** eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durch.

Strukturbestimmung

Verbindung **2** kristallisiert aus Aceton/Ether (10:1; -15°C) in der zentrosymmetrischen Raumgruppe C_{2h}⁶(C2/c). Die Kristallparameter und weitere röntgenographische Daten sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Atomkoordinaten sowie die thermischen Parameter finden sich in Tab. 3*).

Tab. 2. Kristallographische und röntgenographische Daten von **2**

Raumgruppe C _{2h} ⁶ (C2/c) monoklin (Nr. 15)	M = 456.08 a.m.u.
a = 1415.41(58) pm	Kristallgröße 0.2 × 0.05 × 0.05 mm
b = 680.86(21) pm	d _{röntg.} = 2.25 Mg m ⁻³
c = 1396.31(56) pm	Molarer Absorptionskoeffizient
β = 93.52(3)°	μ = 25.69 cm ⁻¹
V = 1343.08 · 10 ⁶ pm ³	f _{ideal} = 0.08 cm
Z = 4	F(000) = 880
Meßmethode: Dreiwertmessung, Theta-Scan, P3-Diffraktometer-Programm (Syntex) mit Absorptionskorrektur. Mo-K _α -Strahlung (λ = 0.7107 Å). Vermessener Bereich: 3° ≤ 2θ ≤ 60°. 1326 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe. R _{isotrop} = 0.0482. R _{anisotrop} = 0.0210 [I > 3.0σ(I)].	

Wie aus den ORTEP-Darstellungen (Abb. 1 und 2) hervorgeht, ist der Schwefeldioxid-Ligand als symmetrische Brückenfunktion über das S-Atom an die beiden Metallzentren gebunden (μ₂,η¹-Koordination), womit dem C₂-symmetrischen Molekül eine

* Vollständige Listen der Strukturdaten stehen auf Wunsch von den Autoren (M. L. Z. und P. W.) zur Verfügung.

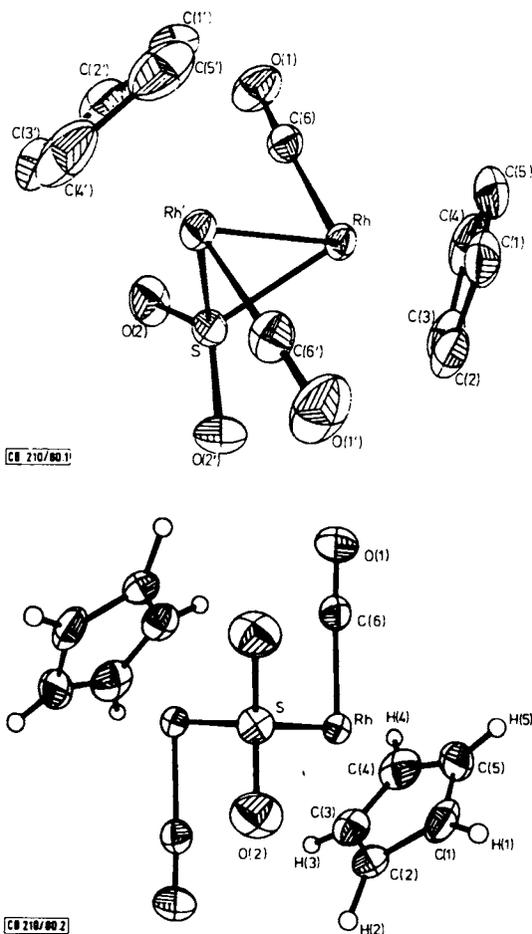


Abb. 1 und 2. ORTEP-Darstellungen von μ -Schwefeldioxid(*S*)-bis[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)rhodium](*Rh-Rh*) (2). Die Darstellung oben (Abb. 1) verdeutlicht das *Rh,S,Rh'*-Dreiringgerüst mit der stark verzerrt tetraedrischen Konfiguration des Schwefel-Atoms, während Abb. 2 die Molekülgeometrie in Blickrichtung auf die SO_2 -Brücke wiedergibt und die strenge C_2 -Symmetrie des Moleküls erkennen läßt. Die thermischen Schwingungsellipsoide aller Atome außer Wasserstoff entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit

Rh-S-Rh-Dreiringstruktur zugrundeliegt. Die identischen Ligandsätze (CO , CO bzw. C_3H_5 , C_3H_5) nehmen *trans*-Positionen ein und ordnen den beiden chiralen Metallzentren gleiche Konfigurationssymbole zu (*S,S* bzw. *R,R*). Da ^{13}C -NMR-spektroskopisch kein CO -Austausch beobachtbar ist, liegt die *trans*-Geometrie wohl auch in Lösung vor.

Sowohl die Strukturparameter der beiden ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{Rh}(\text{CO})$ -Fragmente als auch die Geometrie des cyclopropanartigen *Rh,S,Rh*-Systems halten einem strengen Vergleich mit der Strukturchemie von analogen Verbindungen des Typs $(\mu\text{-X})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2$ [$\text{X} = \text{CH}_2$ (3)¹⁰, CO (1)¹⁹] stand, in denen die SO_2 -Brücke gegen die elektronisch äqui-

Tab. 3. Lageparameter und thermische Parameter ($Rh \times 10^5$, $C, S, O \times 10^4$, $H \times 10^3$) des μ -Schwefeldioxid-Komplexes **2** (Die Standardabweichungen in runden Klammern beziehen sich auf die letzte(n) Ziffer(n))

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Rh	4072(2)	29896(4)	71957(2)	2280(10)	2900(10)	2380(10)	-110(10)	-100(10)	-50(10)
S	5000(0)	5632(2)	7500(0)	319(6)	246(6)	302(5)	0(0)	11(5)	0(0)
C(1)	4091(3)	639(6)	5935(2)	503(22)	402(23)	353(19)	5(19)	-45(17)	-137(17)
C(2)	4017(3)	2803(6)	5596(2)	417(19)	554(24)	243(15)	-22(19)	-29(13)	-63(17)
C(3)	3143(3)	3585(6)	5668(3)	440(21)	588(27)	362(18)	111(19)	-168(16)	-57(17)
C(4)	2712(2)	2162(8)	6413(3)	282(17)	1019(36)	396(19)	-127(23)	-36(15)	-189(24)
C(5)	3300(3)	443(6)	6447(3)	588(25)	530(26)	439(22)	-251(22)	-79(19)	-76(19)
O(1)	3592(2)	2616(5)	9253(2)	528(16)	830(25)	346(13)	-1(16)	119(12)	95(14)
O(2)	4812(2)	6802(4)	8351(2)	573(16)	376(16)	465(14)	19(13)	77(12)	165(12)
C(6)	3794(2)	2774(5)	8481(2)	285(15)	377(20)	326(16)	-20(15)	8(13)	16(15)
H(1)	462(3)	3(6)	582(2)	62(12)					
H(2)	444(3)	364(6)	507(3)	78(13)					
H(3)	287(2)	478(5)	571(2)	45(10)					
H(4)	216(3)	235(6)	665(3)	96(15)					
H(5)	320(2)	-82(5)	682(2)	44(10)					

Tab. 4. Molekülparameter von μ -Schwefeldioxid(S)-bis[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)rhodium]-($Rh-Rh$) (**2**)^{a, b)}

A. Bindungslängen [pm] ^{c)}					
Rh—Rh ⁺	271.1(11)	[272.1]	C(6)—O(1)	113.7(4)	[114.1]
Rh—S	225.2(11)	[226.3]	S—O(2)	146.9(3)	[147.5]
Rh—C(1)	229.1(4)	[229.9]			
Rh—C(2)	223.5(3)	[224.1]	C(1)—C(2)	141.5(6)	[142.1]
Rh—C(3)	224.4(4)	[225.1]	C(2)—C(3)	142.1(6)	[142.7]
Rh—C(4)	222.7(4)	[223.4]	C(3)—C(4)	139.3(6)	[139.9]
Rh—C(5)	226.4(4)	[227.6]	C(4)—C(5)	143.7(7)	[144.4]
Rh—C(6)	186.7(3)	[187.3]	C(1)—C(5)	139.1(6)	[139.6]
C(1)—H(1)	96(4)	[96]			
C(2)—H(2)	115(4)	[114]	C(4)—H(4)	88(5)	[88]
C(3)—H(3)	92(4)	[92]	C(5)—H(5)	107(3)	[108]
B. Bindungswinkel [°]					
Rh—S—Rh ⁺	74.0(0)		C(1)—C(2)—C(3)	108.3(3)	
Rh—Rh ⁺ —S	53.0(1)		C(2)—C(3)—C(4)	107.6(4)	
Rh—S—O(2)	117.0(1)		C(3)—C(4)—C(5)	107.9(4)	
Rh—C(6)—O(1)	177.3(3)		C(4)—C(5)—C(1)	108.1(4)	
S—Rh—C(6)	92.1(1)		C(5)—C(1)—C(2)	107.8(4)	
O(2)—S—O(2')	114.3(2)				

- a) Die Standardabweichungen (in runden Klammern) beziehen sich auf die letzte Ziffer.
- b) Beide Ebenen sind definiert durch [Abweichungen (pm) von diesen Ebenen in eckigen Klammern]:
Ebene A: C(1)[1.13], C(2)[-1.72], C(3)[1.68], C(4)[-0.98], C(5)[-0.09]
Ebene B: Rh, S, Rh⁺. — Abstände (pm) weiterer Atome von diesen Ebenen:
Ebene A: Rh[-190.54]; Ebene B: O(2)[-123.29], C(6)[-185.90].
- c) Schwingungskorrigierte Bindungslängen in eckigen Klammern.

valenten Liganden CH_2 bzw. CO ersetzt ist (Abb. 3): Mit 271.1(1) pm ist der Rhodium—Rhodium-Abstand in **2** nicht nennenswert länger als im Methylen-Komplex **3** (266.49(4) pm¹⁰⁾ und in der Carbonyl-Verbindung **1** (268.1(2) pm¹⁹⁾. Für einfach verbrückte, zwei- und dreikernige Carbonylrhodium-Verbindungen variieren die Metall—Metall-Distanzen im relativ engen Bereich von 262–272 pm^{1,20–25)}. Die

Tab. 5. Charakteristische Strukturparameter von Schwefeldioxid-Komplexen und geometrisch verwandten Verbindungen

Verbindung	$d(\text{Rh} - \text{Rh})$ [pm]	$d(\text{Rh} - \text{X})^{\text{a)}$ [pm]	$\angle(\text{Rh}, \text{X}, \text{Rh})^{\text{a)}$ [grd]	$\angle(\text{O}, \text{S}, \text{O})$ [grd]	$d(\text{S} - \text{O})$ [pm]
$\mu\text{-CH}_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$ (3) ¹⁰⁾	266.49(4)	202.9(4), 205.5(4)	81.7(1)	—	—
$\mu\text{-CO}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$ (1) ¹⁹⁾	268.1(2)	201.7(17), 199.0(17)	84.0(6)	—	—
$\mu\text{-SO}_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$ (2)	271.1(1)	225.2(1)	74.0(0)	114.3(2)	146.9(3)
$\mu\text{-SO}_2[\text{RhCl}(\mu\text{-dpm})]_2$ ^{b)30)}	278.38(8)	216.9(2)	79.84(7)	111.9(4)	145.2(6)
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{SO}_2)$ ^{28b)}	—	—	—	114.4(5)	144.2(7)
$[\mu\text{-CR}_2]_2(\mu\text{-CO})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}]_2$ ^{c)25a)}	254.8(1)	199.5(9) [X = CO] 209.4(6) [X = CR ₂]	79.4(3) [X = CO] 75.1(2) [X = CR ₂]	—	—
$(\mu\text{-CO})_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\text{CH}_3)\text{Br}]$ ^{1, 7)}	266.0(3)	199.3(20), 199.5(20)	83.7(9)	—	—

a) X = Brückenligand. — b) dpm = Bis(diphenylphosphino)methan. — c) R = C₆H₅.

Rh – S-Bindungslängen übertreffen mit 225.2(1) pm zwar die entsprechenden Rh – C-Abstände in **3** (202.9(4) pm, 205.5(4) pm¹⁰⁾) wie auch **1** (201.7(17) pm, 199.0(17) pm¹⁹⁾), doch ist die beobachtete Differenz von ca. 23 pm im wesentlichen auf den um 26.8 pm größeren Kovalenzradius des Schwefelatoms zurückzuführen (C: 77.2 pm, S: 104 pm²⁶⁾).

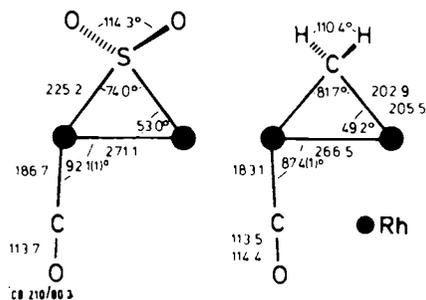


Abb. 3. Maßstabsgetreue Skizze der Rh(SO₂)Rh- (links) und Rh(CH₂)Rh-Gerüste (rechts) von **2** bzw. **3**. Bindungslängen in pm

Aus dieser Bindungsaufweitung resultiert bei praktisch konstantem Metall–Metall-Abstand eine starke Verkleinerung des Rh,X,Rh-Winkels bzw. eine Aufweitung der Rh,Rh,X-Winkel innerhalb des Dreiecksgerüsts (vgl. Tab. 4 und 5), während die „externen“ Winkel H,C,H (110.4(1)°; Neutronenbeugung^{11,27)}) und O,S,O (114.3(2)°) in ihrer Größenordnung vergleichbar sind. Das brückengebundene S-Atom im SO₂-Komplex **2** befindet sich somit wie das Methylen-C-Atom im CH₂-Komplex **3** in stark verzerrter tetraedrischer Umgebung und erfüllt die aufgrund bisher für ähnliche Schwefeldioxid-Komplexe verfügbarer Strukturdaten gesetzten Erwartungen (vgl. Tab. 5)^{17,28–34)}. Der aufschlußreiche Vergleich einiger repräsentativer μ -SO₂-Komplexe des Rhodiums^{28–30)} und Eisens^{33,34)} lehrt im übrigen, daß sich S-koordiniertes Schwefeldioxid bei annähernder Konstanz seiner Strukturparameter [$d(\text{S} - \text{O})$ 144 – 148 pm, $\angle(\text{O}, \text{S}, \text{O})$ 112 – 115°³⁵⁾] sehr flexibel an die geometrischen Anforderungen seitens der Komplexkomponente anpaßt: Wird die SO₂-Brückenfunktion wie z. B. in **2** durch eine Metall–Metall-Bindung unterstützt, so findet man spitze M,S,M-Winkel im Bereich von $75 \pm 3^\circ$ ^{28–30,32,33)}, während die Vergrößerung des M – M-Abstandes mit einer sukzessiven Aufweitung dieses Winkels bis 118°^{31,34)} einhergeht. Die auffällige strukturchemische Übereinstimmung von μ -Methylen- und μ -Schwefeldioxid-Komplexen desselben Typs ist nicht auf die hier diskutierten Verbindungen beschränkt, sondern wird beispielsweise auch in der Serie der zweifach verbrückten, *cis*-konfigurierten Eisen-Komplexe (μ -X)(μ -CO)[(η^5 -C₅H₅)Fe(CO)]₂ [X = CH(CO₂-C₄H₉), CO, CS, SO₂]^{34,36)} beobachtet.

Für die vorliegenden Rhodium-Komplexe **1**, **2** und **3** läßt eine vergleichende Gegenüberstellung der CO-Valenzschwingungsfrequenzen (Tab. 6) in erster Näherung erkennen, daß ein Kohlenmonoxid- sowie insbesondere ein Methylen-Ligand hinsichtlich des π -Akzeptor/ σ -Donor-Verhältnisses dem strukturchemisch äquivalenten Baustein Schwefeldioxid unterlegen ist.

Tab. 6. νCO -Frequenzen (cm^{-1}) der isostrukturellen Rhodium-Komplexe des Typs $(\mu\text{-X})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2^{\text{a)}$

Solvens	CH_2Cl_2	Aceton	Tetrahydrofuran	KBr
X = CH_2 (3)	1969	1967	1967	1959
CO (1)	1983 sst 2009 m	1980 sst 2005 m	1978 sst 2006 m	1967 ^{b)}
SO ₂ (2)	2008 sst 2040 m (Sch)	2004 sst 2033 m	2002 sst 2035 m	2000

^{a)} Reproduzierbarkeit $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$; Beckman-Infrarotgitterspektrophotometer Modell 4240; NaCl-Küvetten, 0,2 mm. Falls nicht anders vermerkt, ist die Bandenintensität sehr stark (sst) im Vergleich zu den übrigen Absorptionen im Bereich $350 - 3500 \text{ cm}^{-1}$. – ^{b)} $\nu(\mu\text{CO}) 1816 \text{ cm}^{-1}$.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie der *Degussa*, Hanau, für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit durch Sach- und Personalmittel.

Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasser ausgeführt (trockene N_2 -Atmosphäre; absolutierte, N_2 -gesättigte Lösungsmittel). Ausgangsverbindungen: $\mu\text{-CO}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2$ (1)^{10,17)}; SO_2 -Gas (chem.rein; Gerling-Holz, Hanau) wurde ohne Nachreinigung verwendet; FSO_3CH_3 ; Präparat der EGA-Chemie (Aldrich). [^{13}CO]-1 wurde unter sinngemäßer Anwendung der Literaturvorschrift für 1 dargestellt, wobei die Vorstufe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(^{13}\text{CO})_2$ durch direkten CO -Austausch (Toluol; überschüssiges 90,6proz. ^{13}CO -Gas; 6 d) an unmarkiertem $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2$ ¹⁷⁾ bereitete wurde (Anreicherungsgrad: $19 \pm 1\%$ $^{13}\text{C}_0$, $38 \pm 1\%$ $^{13}\text{C}_1$, $30 \pm 1\%$ $^{13}\text{C}_2$, $13 \pm 1\%$ $^{13}\text{C}_3$ (MS); Gesamtmarkierungsgrad: $46 \pm 1\%$ ^{13}C).

μ -Schwefeldioxid(S)-bis(carbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl)rhodium(II) (Rh–Rh) (2)

Variante I: Eine Lösung von 105 mg (0,25 mmol) 1 in 20 ml Ether wird bei Raumtemp. mit trockenem SO_2 -Gas gesättigt, wobei sich aus der tiefroten Lösung bereits ein Teil des SO_2 -Komplexes in karminroten Kristallen abscheidet. Nach 2 h Rühren wiederholt man das Gaseinleiten, läßt weitere 5 h stehen und engt dann die Lösung im Wasserstrahlvak. ein. Der mikrokristalline Rückstand wird gründlich mit n-Pentan gewaschen und an Kieselgel 60 (Merck 7734; Akt. II – III; l = 20 cm, $\zeta = 1$ cm; Wasserkühlung) chromatographiert. Dabei entwickelt sich mit Methylenchlorid/Aceton (5 : 1) die leuchtend rote, rasch wandernde Zone des SO_2 -Komplexes 2, der nach Umkristallisation aus Aceton/Ether (10 : 1; -25°C) analysenrein ist. Ausb. 110 mg (97%). – Ziegelrote Nadeln, die sowohl in kristallisierter Form als auch in Lösung luftstabil sind. Vorzüglich löslich in Methylenchlorid, Dimethylformamid und Nitromethan mit tieferer Farbe, gut löslich in Aceton, wenig löslich in Tetrahydrofuran, unlöslich in Ether und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. In der abgeschmolzenen Kapillare ab 150°C allmähliches Sintern, bei $203 - 205^\circ\text{C}$ rasche Zersetzung unter starker Volumenabnahme.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{SRh}_2$ (455.84100) Ber. C 31.60 H 2.21 S 7.03 Rh 45.13

Gef. C 31.59 H 2.26 S 7.63 Rh 44.92

Molmasse 449 (dampfdruckosmometr. in Chloroform)

455.84081 (MS, Hochauflösung)

Variante II: In eine kräftig gerührte Lösung von 210 mg (0,5 mmol) 1 in 10 ml Ether läßt man bei Raumtemp. 0,2 ml (ca. 2,5 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester eintropfen, wobei bereits

nach 2–3 min die Abscheidung dunkelroter Nadeln des in Ether unlöslichen SO_2 -Komplexes beginnt. Man läßt die Lösung 1 d ruhig stehen, filtriert vom abgeschiedenen Kristallbrei über eine D 3-Fritte ab und versetzt das durch noch unverbrauchten Startkomplex 1 tiefrot gefärbte Etherfiltrat erneut mit 0.2 ml (ca. 2.5 mmol) Fluorsulfonsäureester. Nach einem weiteren Tag ist die Etherlösung infolge weitgehender Abreaktion des Stammcarbonyls 1 nahezu farblos geworden und wird nach Abfiltrieren des kristallisierten Produkts 2 verworfen. Die vereinigten Kristallfraktionen nimmt man in 2 ml Methylenchlorid auf und chromatographiert wie in Variante I beschrieben. Ausb. nach Umkristallisieren aus Aceton/Ether (10:1; -25°C) 85 mg (37%). Die spektroskopischen Daten des so dargestellten Komplexes 2 stimmen mit denen einer nach Variante I erhaltenen, röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Probe überein.

Nach demselben Verfahren wurde durch Umsetzung von ^{13}C -angereichertem 1 der Komplex $(\mu\text{-SO}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(^{13}\text{CO})_2]$ (^{13}CO -2) synthetisiert. Die Anreicherungsgrade betragen $30 \pm 1\%$ $^{13}\text{C}_0$, $45 \pm 1\%$ $^{13}\text{C}_1$, $25 \pm 1\%$ $^{13}\text{C}_2$ (MS); Gesamtanreicherungsgrad $47 \pm 1\%$ ^{13}C .

Strukturbestimmung

Ein aus Aceton/Ether (ca. 3:1; -15 bis -35°C) gewonnener Kristall wurde auf ein Markröhrchen aus Lindemann-Glas geklebt, und die Gitterkonstanten wurden mit Äquinclinations-Weissenberg-Aufnahmen grob bestimmt. Aufgrund der Auslöschungen ergaben sich die monoklinen Raumgruppen $\text{C2}/c$ bzw. Cc . Die Symmetrie der Pattersonsynthese sowie der weitere Verlauf der Strukturaufklärung erwiesen die zentrosymmetrische Raumgruppe $\text{C2}/c$ als die richtige. Die genauen Gitterparameter (Tab. 2) und die Orientierungsmatrix für die Intensitätsmessung wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate durch Messung der Θ -Werte von 25 Reflexen auf einem Syntex-Diffraktometer (P3 DATA GENERAL NOVA 3) bestimmt. Die Intensitäten von 1423 unabhängigen Reflexen wurden mit der Θ -Scan-Technik gemessen, wobei Reflexe, für die $I \leq 2.5\sigma(I)$ war, nicht berücksichtigt wurden. Die Reflexe wurden in der üblichen Weise korrigiert, wobei auch eine Absorptionskorrektur vorgenommen wurde.

Die Struktur wurde mittels 3d-Patterson- und Fouriersynthesen bestimmt. Bei der achtzähligen Raumgruppe $\text{C2}/c$ und $Z = 4$ mußte der Zweikernkomplex ein Symmetrieelement besitzen; als solches kam aufgrund der SO_2 -Gruppe lediglich eine zweizählige Drehachse infrage, auf der sich das Schwefel-Atom befindet. Mit den Lageparametern der Nicht-Wasserstoffatome wurde ein isotroper R -Wert von 0.048 erreicht; die Lagen der H-Atome ergaben sich in diesem Stadium aus einer Differenz-Fourier-Synthese. Die anisotrope Verfeinerung (H-Atome isotrop) führte zu einem R -Wert von 0.021 [$I \geq 3.0\sigma(I)$].

Die Ergebnisse der Strukturuntersuchung sind in Tab. 3 (Lageparameter) bzw. Tab. 4 (Bindungslängen und -winkel) zusammengefaßt. Die Rechnungen wurden auf einer DATA GENERAL NOVA 3 mit dem SHELXTL-Programm^{3b)} durchgeführt; Streufaktoren wurden der Literatur entnommen^{3a)}. Die Atom-Bezeichnung entspricht derjenigen in den Abbildungen, wobei sich die mit ' bezeichneten Atome durch Symmetrieeoperation ergeben. Die thermischen Parameter gehen der Gleichung $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$.

¹⁾ XIV. Mitteilung: W. A. Herrmann, J. Plank, D. Riedel, M. L. Ziegler, E. Guggolz und B. Balbach, J. Am. Chem. Soc., im Druck.

²⁾ W. A. Herrmann, B. Reiter und H. Biersack, J. Organometal. Chem. 97, 245 (1975).

³⁾ Zusammenfassungen: ^{3a)} W. A. Herrmann, Angew. Chem. 90, 855 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 800 (1978). – ^{3b)} W. A. Herrmann, Advan. Organometal. Chem. 21 (1981), im Druck.

- 4) Vorträge: ^{4a)} *W. A. Herrmann*, Symposium on Transition Metal Chemistry: Current Problems and the Biological as well as Catalytical Relevance, Bielefeld, 14. – 17. Juli 1980. – ^{4b)} *W. A. Herrmann*, Gordon Research Conference on Organometallic Chemistry, Andover/New Hampshire (USA), 11. – 14. August 1980. – ^{4c)} *W. A. Herrmann*, Symposium on Binuclear Metal Complexes, New Orleans/Louisiana (USA), 11. – 12. Dezember 1980.
- ⁵⁾ *P. Hofmann*, *Angew. Chem.* **91**, 591 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 554 (1979); vgl. hierzu: *A. R. Pinhas, T. A. Albright, P. Hofmann und R. Hoffmann*, *Helv. Chim. Acta* **63**, 29 (1980).
- ⁶⁾ *W. A. Herrmann, J. Plank, M. L. Ziegler und E. Guggolz*, *Angew. Chem.* **92**, 660 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 651 (1980).
- ⁷⁾ *W. A. Herrmann, J. Plank, M. L. Ziegler und B. Balbach*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5906 (1980).
- ⁸⁾ *Ch. E. Sumner jr., P. E. Riley, R. E. Davis und R. Pettit*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1752 (1980).
- ⁹⁾ Vgl. *E. L. Muetterties und J. Stein*, *Chem. Rev.* **79**, 479 (1979).
- ¹⁰⁾ *W. A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard und I. Bernal*, *Angew. Chem.* **89**, 342 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 334 (1977); *J. Organometal. Chem.* **140**, 73 (1977).
- ¹¹⁾ *T. F. Koetzle, F. Takusagawa, A. Fumagalli und W. A. Herrmann*, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- ¹²⁾ Vgl. auch: *W. A. Herrmann, J. Plank, I. Bernal und M. Creswick*, *Z. Naturforsch., Teil B* **35**, 680 (1980).
- ¹³⁾ *W. A. Herrmann, J. Plank und D. Riedel*, *J. Organometal. Chem.* **190**, C 47 (1980).
- ¹⁴⁾ ^{14a)} *F. A. Cotton*, persönl. Mitteil., 1979. – ^{14b)} *R. J. Lawson und J. R. Shapley*, *Inorg. Chem.* **17**, 2963 (1978), Fußnote 17.
- ¹⁵⁾ ^{15a)} *J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis und J. R. Norton*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 79; *J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis, T. W. Matheson und J. R. Norton*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 626. – ^{15b)} *J. Evans, B. F. G. Johnson und T. W. Matheson*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 576.
- ¹⁶⁾ *E. R. Lippincott und F. E. Welsh*, *Spectrochim. Acta* **17**, 123 (1961).
- ¹⁷⁾ Zusammenfassung: *D. M. P. Mingos*, *Trans. Met. Chem.* **3**, 1 (1978) sowie die dort zitierte Lit.
- ¹⁸⁾ Eine eindeutige infrarotspektroskopische Unterscheidungsmöglichkeit besteht bisher nur für die Koordinationsarten $M-SO_2$ (pyramidal) bzw. $M-SO_2-M$ ($\mu-S$ -Koordination) sowie $M-SO_2$ (koplanar) und $M-OSO$ (S,O -Koordination): *G. J. Kubas*, *Inorg. Chem.* **18**, 182 (1979). – Dies bedeutet für den vorliegenden Fall, daß zwischen den verbrückten Geometrien mit S -Koordination einerseits und S,O (side-on)-Komplexierung andererseits auf der Basis der SO -Schwingungsfrequenzen nicht mit Sicherheit unterschieden werden kann.
- ¹⁹⁾ *O. S. Mills und J. P. Nice*, *J. Organometal. Chem.* **10**, 337 (1967).
- ²⁰⁾ *O. S. Mills und E. F. Paulus*, *Chem. Commun.* **1966**, 815.
- ²¹⁾ *E. F. Paulus*, *Acta Crystallogr. (Kopenhagen)* **25B**, 2206 (1969).
- ²²⁾ *E. F. Paulus, E. O. Fischer, H. P. Fritz und H. Schuster-Woldan*, *J. Organometal. Chem.* **10**, P 3 (1967).
- ²³⁾ Lit.⁷⁾
- ²⁴⁾ Lit.⁶⁾
- ²⁵⁾ Unter Beibehaltung analoger Ligandensätze führt die mehrfache Verbrückung zu einer signifikanten Verkürzung der $Rh-Rh$ -Abstände auf ca. 255 pm: ^{25a)} *H. Ueda, Y. Kai, N. Yasuoka und N. Kasai*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 2250 (1977). – Halogen-verbrückte Carbonylrhodium-Komplexe ohne Metall-Metall-Bindung weisen andererseits erheblich längere $Rh-Rh$ -Abstände auf (330 – 370 pm): ^{25b)} *L. F. Dahl, C. Martell und D. L. Wampler*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1761 (1961); *M. R. Churchill, S. A. Julis und F. Rotella*, *Inorg. Chem.* **16**, 1137 (1977).
- ²⁶⁾ *L. Pauling*, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- ²⁷⁾ *F. Takusagawa, A. Fumagalli, T. F. Koetzle, P. R. Sharp, R. R. Schrock und W. A. Herrmann*, American Chemical Society Meeting, Juni 1980, Calgary.
- ²⁸⁾ ^{28a)} *P. G. Eller und R. R. Ryan*, *Inorg. Chem.* **19**, 142 (1980) und die dort zitierte Lit. – ^{28b)} *R. R. Ryan, P. G. Eller und G. J. Kubas*, *Inorg. Chem.* **15**, 797 (1976).
- ²⁹⁾ *M. Cowie*, *Inorg. Chem.* **18**, 286 (1979).
- ³⁰⁾ *M. Cowie und S. K. Dwight*, *Inorg. Chem.* **19**, 209 (1980).
- ³¹⁾ *L. S. Benner, M. M. Olmstead, H. Hope und A. Balch*, *J. Organomet. Chem.* **153**, C 31 (1978); *M. M. Olmstead, H. Hope, L. S. Benner und A. L. Balch*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5502 (1977).
- ³²⁾ *M. P. Brown, J. R. Fisher, R. J. Puddephatt und K. R. Seddon*, *Inorg. Chem.* **18**, 2808 (1979).
- ³³⁾ *M. R. Churchill und K. L. Kalra*, *Inorg. Chem.* **12**, 1650 (1973).

- ³⁴⁾ ^{34a)} M. R. Churchill, B. G. DeBoer, K. L. Kalra, P. Reich-Rohrwig und A. Wojcicki, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 981. – ^{34b)} M. R. Churchill, B. G. DeBoer und K. L. Kalra, Inorg. Chem. **12**, 1646 (1973).
- ³⁵⁾ Strukturdaten für freies SO₂: $d(\text{S} - \text{O}) 143(1) \text{ pm}$, $\angle(\text{O}, \text{S}, \text{O}) 119.0(5)^\circ$ [B. Post, R. S. Schwarz und I. Rankuchen, Acta Crystallogr. **5**, 372 (1952)].
- ³⁶⁾ W. A. Herrmann, J. Plank, I. Bernal und M. Creswick, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 680 (1980); zit. Lit.
- ³⁷⁾ W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann und K. Öfele, Metallorganische Komplexverbindungen, in: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie (G. Brauer, Hrsgb.), 3. Aufl., 3. Band, S. 1799 ff., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1980.
- ³⁸⁾ G. M. Sheldrick, SHELXTL-Version 1979, Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Göttingen.
- ³⁹⁾ H. Hanson, F. Hermann, J. D. Lea und S. Skillman, Acta Crystallogr. **B 17**, 1040 (1964).

[210/80]