

Darstellung einiger Tetrachlormetallole von Cobalt, Rhodium und Iridium; Struktur eines Iridacyclopentadien-Derivats

Karlheinz Sünkel

Institut für anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, W-8000 München 2

Eingegangen am 19. April 1991

Key Words: Dichloroethyne / Tetrachlormetallole / Cobalt complexes / Iridium complexes / Rhodium complexes

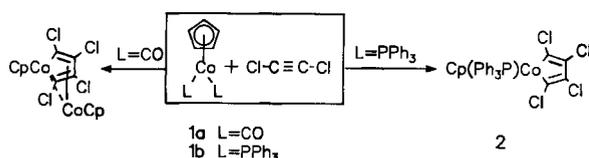
Coordination Chemistry of Perhalogenated Cyclopentadienes and Alkynes, VII¹⁾. – Synthesis of Several Tetrachlormetalloles of Cobalt, Rhodium, and Iridium; Structure of a Iridacyclopentadiene Derivative

The reaction of dichloroethyne with $\text{CpCo}(\text{PPh}_3)_2$, $\text{RhCl}(\text{EPh}_3)_3$ ($\text{E} = \text{P, As, Sb}$), and $\text{IrCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2$ leads to the formation of complexes containing a tetrachloro-1-metallacyclopentadiene

unit. The crystal-structure determination of $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Cl})\text{-Ir}(-\text{CCl}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl})$ is reported.

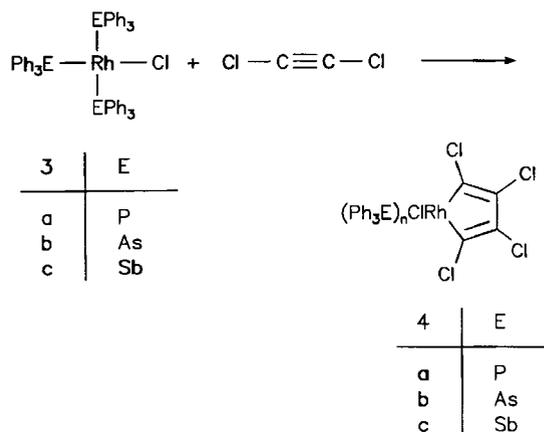
Bei der durch zahlreiche Übergangsmetall-Komplexe katalysierten Cyclooligomerisierung von Alkinen werden 1-Metallacyclopentadiene, sogenannte „Metallole“, als wichtige Zwischenstufen angesehen²⁾. Aus isolierten Metallolen, vor allem von Cobalt und Rhodium, lassen sich ferner gezielt Furane, Thiophene, Pyrrole, Benzole, Cyclohexadiene und andere Carba- und Heterocyclen darstellen³⁾. Die Verwendung funktionell substituierter Alkine in solchen Reaktionen führt daher zu entsprechenden funktionalisierten Homo- und Heterocyclen. Im Rahmen unserer Arbeiten über die Koordinationschemie des Dichlorethins^{1,4)} berichten wir hier über die Bildung einiger Tetrachlormetallole von Cobalt, Rhodium und Iridium.

Wie wir zeigten¹⁾, entsteht bei der Umsetzung von Dichlorethin mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (**1a**) [$\text{Cp} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$] unter anderem ein zweikerniger Komplex, in dem ein Tetrachlorcobaltol als Vierelektronen-Donor für ein Cyclopentadienylcobalt-Fragment wirkt. Auch bei der Reaktion des entsprechenden Triphenylphosphan-Komplexes **1b** mit $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ bildet sich im Produktgemisch ein Cobaltol, nämlich der einkernige Komplex **2**.



Komplexe vom Typ des „Wilkinson-Katalysators“ $\text{RhCl}(\text{PR}_3)_3$ reagieren mit Alkinen zu π -Komplexen oder Rhodolen oder führen zu katalytischer Oligomerisierung des Alkins⁵⁾. Bei der Umsetzung von $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ mit $\text{RhCl}(\text{EPh}_3)_3$ [$\text{E} = \text{P}$ (**3a**), As (**3b**), Sb (**3c**)] entstehen sowohl wechselnde Mengen Hexachlorbenzol als Produkt einer Cyclootrimerisierung als auch Tetrachlormetallole. Diese fallen dabei ent-

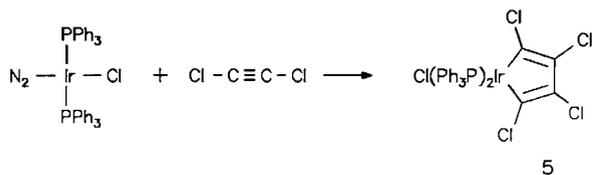
weder als rein isolierbares Hauptprodukt ($\text{E} = \text{As, Sb}$) an oder sind lediglich spektroskopisch nachzuweisen ($\text{E} = \text{P}$). Die analytischen Daten der Arsen- und Antimon-Verbindung **4b, c** zeigen das Vorliegen dreier EPh_3 -Liganden an, was wegen deren Raumspruchs ungewöhnlich erscheint und bei Umsetzung der Verbindungen **3** mit anderen Alkinen nicht beobachtet wird⁵⁾. Das Vorliegen nur eines Signals im ³¹P-NMR-Spektrum schließt aber eine entsprechende Struktur mit drei PPh_3 -Liganden in **4a** aus.



Von **4c** konnten Kristalle allerdings geringer Qualität erhalten werden. Obwohl mit ihnen keine vollständige Strukturlösung erzielt werden konnte, ist das Vorliegen eines verzerrt oktaedrischen Komplexes mit drei SbPh_3 -Liganden in meridionaler Anordnung sowie einer nahezu planaren Tetrachlorrhodol-Einheit zu erkennen.

Die Reaktion von $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2)$ mit Alkinen führt ebenfalls fast immer zu Metallacyclopentadien-Komplexen⁶⁾, die so erhaltenen Iridole wurden allerdings erst kürzlich erstmals durch Röntgenstrukturmethode charakterisiert⁷⁾.

Auch mit Dichlorethin wird in schneller Reaktion und guter Ausbeute ein roter Komplex **5** erhalten, dessen Kristallstrukturanalyse ihn als Tetrachloriridol ausweist.



Allen hier beschriebenen Metallolen ist im IR-Spektrum eine Bande mittlerer Intensität im Bereich von $\tilde{\nu} = 1500$ bis 1550 cm^{-1} gemeinsam, die der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung des Metallacyclopentadien-Rings zugeordnet sind.

Kristallstrukturanalyse von **5**

Die Metallacyclopentadien-Einheit ist nahezu planar; das Iridium-Atom ist nur 5.1 pm aus der besten Ebene durch die vier C-Atome herausgehoben; der „Faltungswinkel“ an C1–C4 beträgt nur 1.9° . Von den vier Chlor-Substituenten ist nur Cl1 mit 8 pm deutlich von dieser Ebene entfernt. Der Winkel am Iridium-Atom ist entsprechend dem größeren Atomradius kleiner als im erwähnten Cobaltol¹⁾ und auch als in den kürzlich beschriebenen Iridolen $\text{Ir}(\overline{\text{CR}=\text{CR}}\overline{\text{CR}=\text{CR}})(\text{PPh}_3)_2[\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{O}](\text{L})^+\text{BF}_4^-$ ($\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$, $\text{L} = \text{CO}$, $[\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$), in denen er etwa 77° beträgt⁷⁾. Die Bindungslängen im Fünfring sind deutlich alternierend, was eine Delokalisation der π -Elektronen unter Einbeziehung des Metalls ausschließt, ein Befund, der auch für die eben erwähnten Iridole zutrifft⁷⁾ (Abb. 1).

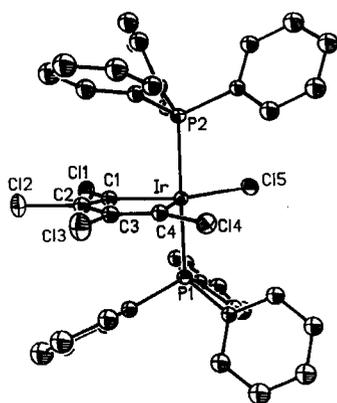


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel $[\circ]$: Ir–C1 201.3(9), Ir–C4 197.2(10), C1–C2 130.2(15), C2–C3 145.8(14), C3–C4 134.0(14); C1–Ir–C4 75.2(4), C1–Ir–Cl5 145.4(3), C4–Ir–Cl5 139.3(3)

Herrn Prof. Dr. W. Beck möchte ich für seine wohlwollende Unterstützung dieser Arbeiten besonders danken.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter N_2 in absoluten N_2 -gesättigten Lösungsmitteln in Schlenk-Rohr-Technik durchgeführt. Dichlorethin wurde in Form seines Et_2O -Addukts in etherischer Lösung (etwa 3.5 M) eingesetzt⁸⁾ (im folgenden immer als „Stammlösung“ bezeichnet). $\text{CpCo}(\text{PPh}_3)_2$ ⁹⁾, $\text{RhCl}(\text{EPh}_3)_3$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$)¹⁰⁾ und

$\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2)$ ¹¹⁾ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Geräte: Schmp.: Elektrothermal Digital Melting Point Apparat; IR: Perkin-Elmer 841; ^1H -, ^{13}C -NMR: Jeol GSX-270, Jeol FX-90, Jeol EX-400; ^{31}P -NMR: Jeol PMX-260. Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der Universität München durchgeführt. Die Röntgenstrukturuntersuchung wurde mit einem Syntex-Nicolet-Diffraktometer R3 (Mo-K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Scan) durchgeführt. Die verwendeten Programme waren SHELXTL 4.1 und SHELXTL Plus 3.4¹²⁾.

$\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})\text{Co}(\text{C}_4\text{Cl}_4)$ (**2**): Eine Suspension von 1.510 g (2.33 mmol) $\text{CpCo}(\text{PPh}_3)_2$ in 40 ml Toluol wird mit 1.0 ml (ca. 3.5 mmol) Stammlösung versetzt und 4 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Abtrennung des Niederschlags durch Zentrifugieren wird die Toluol-Phase i. Vak. bis zum Zurückbleiben eines braunen Öls eingengt. Das Öl kann durch Digerieren mit wenig Hexan zur Kristallisation gebracht werden. Nach Abdekantieren der Hexan-Lösung und Trocknen im Ölpumpenvakuum hinterbleiben 0.220 g (11%) eines hellbraunen Pulvers, das nach seinen ^{31}P -NMR-Daten aus einem Gemisch von **2** und Ph_3PO besteht. Durch Umkristallisieren aus 50 ml Hexan werden dunkelbraune Kriställchen erhalten, die getrocknet werden. – IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1521 \text{ cm}^{-1}$. – ^1H -NMR (90 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, $\delta = 2.05$); $\delta = 7.58$ (br. s, PPh_3), 5.11 (C_5H_5). – ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 133.9$ (m), 132.1 (s), 128.9 (s), 128.1 (d, $J_{\text{CP}} = 1.3 \text{ Hz}$, PC_6H_5), 90.6 (d, $J = 1.4 \text{ Hz}$, C_5H_5), 144.8 (s), 120.5 (s, CoC_4Cl_4). – ^{31}P -NMR (109 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, ext. H_3PO_4): $\delta = 56.7$ (PPh_3). – Das ^{31}P -NMR-Spektrum sowie die Elementaranalyse weisen die Cokristallisation von **2** mit einem Äquivalent Ph_3PO aus.

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{CoP} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{OP}$ (854.42) Ber. C 63.25 H 4.13
Gef. C 63.35 H 4.03

Umsetzung von $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (**3a**) mit $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$: Eine Suspension von 500 mg (0.54 mmol) **3a** in 20 ml Toluol wird mit 0.5 ml (ca. 1.75 mmol) Stammlösung versetzt, wobei sich bereits nach 10 min die Mischung von Purpur nach Gelbbraun zu verfärben beginnt. Nach 16stdg. Rühren bei Raumtemp. wird zentrifugiert und der Niederschlag abgetrennt. Die Lösung wird i. Vak. bis auf ca. 3 ml eingengt und auf eine Kieselgelsäule (10 \times 2 cm, mit Hexan aufgeschlämmt) gegeben. Elution mit einem Hexan/ Et_2O -Gemisch (von 10:1 bis 1:10) liefert eine schwach gelbe Lösung, aus der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ca. 30 mg eines hellgelben Pulvers erhalten werden können. – IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1531 \text{ cm}^{-1}$. – ^{31}P -NMR (109 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 30.6$ ($J_{\text{Rh,P}} = 106 \text{ Hz}$).

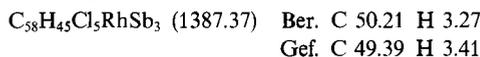
$\text{Cl}(\text{Ph}_3\text{As})_3\text{Rh}(\text{C}_4\text{Cl}_4)$ (**4b**): 150 mg (0.14 mmol) $\text{RhCl}(\text{AsPh}_3)_3$ werden in 25 ml Et_2O suspendiert und mit 0.5 ml Stammlösung (ca. 1.75 mmol) versetzt. Nach 23tägigem Rühren wird abfiltriert; der Rückstand wird zweimal mit je 25 ml Et_2O gewaschen und getrocknet; Ausb. 110 mg (63%). – IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1530 \text{ cm}^{-1}$ (vw).

$\text{C}_{58}\text{H}_{45}\text{As}_3\text{Cl}_5\text{Rh}$ (1246.88) Ber. C 46.90 H 3.63
Gef. C 47.42 H 3.30

Die Lösung wird zur Trockene gebracht, in 20 ml Et_2O aufgenommen und auf -78°C gekühlt. Der nach 5 d entstandene Niederschlag wird durch Dekantieren isoliert und getrocknet; Ausb. 125 mg (75%) C_6Cl_6 (charakterisiert durch IR-Spektrum).

$\text{Cl}(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{Rh}(\text{C}_4\text{Cl}_4)$ (**4c**): Zu ca. 2 ml (ca. 7 mmol) Stammlösung werden 200 mg (0.16 mmol) $\text{RhCl}(\text{SbPh}_3)_3$ gegeben, wobei augenblicklich Verfärbung von Violett nach Orangebraun auftritt. Anschließend werden noch ca. 3 ml Et_2O zugefügt. Nach eintägigem Rühren wird der orangefarbene Niederschlag abfiltriert. Der Rückstand auf der Fritte wird mit 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Zum roten Filtrat wird Et_2O bis zum ersten Auftreten einer Trübung

zugefügt. Nach einigen Tagen im Kühlschrank (5°C) bilden sich große orangefarbene Kristalle, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung bedingt geeignet sind; Ausb. 120 mg (54%), Schmp. 210°C (Zers.). — IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1572 \text{ cm}^{-1}$ (w), 1509 (w).

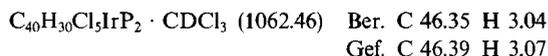


$\text{Cl}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{C}_4\text{Cl}_4)$ (5): 960 mg (1.23 mmol) $\text{IrCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2$ werden in 30 ml Toluol suspendiert und mit 0.5 ml (ca. 1.75 mmol) Stammlösung versetzt. Es ist sofortiges Aufschäumen unter Rotfärbung und vollständiger Auflösung zu beobachten. Nach 20 h wird zentrifugiert; die rote Lösung wird abdekantiert und kaltgestellt (−30°C). Nach 40 d wird der entstandene rote Niederschlag von der Lösung durch Dekantieren getrennt und getrocknet. Die Lösung wird i. Vak. vollständig eingengt. Laut IR-Spektrum sind beide Fraktionen identisch und werden deshalb vereinigt; Ausb. 790 mg (96% bezogen auf $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$, 68% bezogen auf Ir). — IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1535 \text{ cm}^{-1}$. — ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3):

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\times 10^{-1}$) [pm^2] in 5; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U
Ir	4097(1)	6469(1)	6486(1)	36(1)
C(1)	4219(10)	5744(3)	6940(8)	44(2)
Cl(1)	3554(3)	5295(1)	5865(2)	59(2)
C(2)	4806(10)	5622(4)	8005(8)	48(3)
Cl(2)	4984(3)	5021(1)	8550(3)	72(2)
C(3)	5345(10)	6056(4)	8754(9)	47(3)
Cl(3)	6189(4)	5992(1)	10205(2)	81(2)
C(4)	5109(10)	6479(3)	8156(8)	44(2)
Cl(4)	5665(3)	7055(1)	8850(2)	59(1)
Cl(5)	3221(3)	7039(1)	4953(3)	63(2)
P(1)	6068(3)	6409(1)	6428(2)	41(1)
C(11)	5704(10)	6358(3)	4977(9)	46(3)
C(12)	6269(11)	6672(4)	4576(10)	58(3)
C(13)	5983(13)	6625(5)	3482(11)	77(4)
C(14)	5092(12)	6258(5)	2770(11)	68(3)
C(15)	4549(12)	5945(4)	3178(10)	62(3)
C(16)	4788(11)	5999(4)	4257(9)	56(3)
C(21)	7208(10)	6941(3)	7015(8)	42(2)
C(22)	6670(11)	7428(4)	6768(9)	56(3)
C(23)	7514(11)	7832(4)	7064(9)	61(3)
C(24)	8859(13)	7769(5)	7658(10)	74(4)
C(25)	9426(14)	7304(5)	7948(11)	81(4)
C(26)	8584(12)	6875(4)	7595(10)	64(3)
C(31)	7107(10)	5865(4)	7165(9)	48(3)
C(32)	7300(11)	5473(4)	6605(10)	64(3)
C(33)	8031(14)	5060(5)	7173(13)	91(4)
C(34)	8557(16)	5013(6)	8269(13)	100(5)
C(35)	8438(14)	5385(5)	8891(13)	91(4)
C(36)	7728(13)	5826(5)	8345(11)	73(4)
P(2)	2044(3)	6523(1)	6401(2)	41(1)
C(41)	730(10)	6168(4)	5224(9)	50(3)
C(42)	768(11)	6083(4)	4269(9)	57(3)
C(43)	-301(12)	5836(4)	3313(11)	69(3)
C(44)	-1362(14)	5671(5)	3403(12)	83(4)
C(45)	-1422(15)	5749(5)	4318(12)	86(4)
C(46)	-409(13)	5997(4)	5238(11)	71(3)
C(51)	2089(10)	6286(4)	7656(9)	46(2)
C(52)	2384(11)	6608(4)	8545(9)	56(3)
C(53)	2471(13)	6421(5)	9497(12)	76(4)
C(54)	2367(14)	5920(5)	9619(12)	85(4)
C(55)	2080(13)	5586(5)	8771(11)	79(4)
C(56)	1969(12)	5771(4)	7772(10)	65(3)
C(61)	1383(10)	7165(3)	6226(8)	43(2)
C(62)	38(11)	7261(4)	5575(9)	55(3)
C(63)	-438(14)	7739(5)	5512(11)	76(4)
C(64)	417(13)	8129(5)	6081(10)	72(3)
C(65)	1762(13)	8029(5)	6743(10)	69(3)
C(66)	2239(12)	7544(4)	6791(9)	62(3)

$\delta = 134.8$ (m), 130.8 (s), 128.0 (m), 127.6 (m, PC_6H_5), 121.6 (s), 115.3 (t, $^2J_{\text{C,P}} = 8$ Hz, IrC_4Cl_4). — ^{31}P -NMR (108 MHz, CDCl_3): $\delta = 23.3$ (s).



Kristallstrukturanalyse: Kristalldaten: $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{IrP}_2$; $M_r = 942.07$; Kristallgröße: $0.15 \times 0.15 \times 0.40$ mm; monoklin; Raum-790 mg (96% bezogen auf $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$, 68% bezogen auf Ir). — IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1535 \text{ cm}^{-1}$. — ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): gruppe $P2_1/c$; $a = 1171.5(2)$, $b = 2663.5(6)$, $c = 1387.9(3)$ pm; $\beta = 121.73(1)^\circ$; $V = 3.683(1) \text{ nm}^3$; $Z = 4$; $\mu(\text{Mo}-K_\alpha) = 40.9 \text{ cm}^{-1}$; empirische Absorptionskorrektur (Transmission von 0.219 bis 0.278). Von 4678 gemessenen Reflexen ($4^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, Indexbereich $+h$, $+k$, $\pm l$) waren 4256 unabhängig, von denen 3624 beobachtet wurden [$I \geq 2\sigma(I)$]. Die Lage des Iridium-Atoms wurde nach der Patterson-Methode bestimmt, die der übrigen Atome wurden über Differenz-Fourier-Synthesen und Full-Matrix-Least-Squares-Verfahren erhalten. Für die Endverfeinerung wurden die H-Atome in berechneten Lagen mit Ideageometrie fixiert (riding model); die Schweratome (Ir, Cl, P) wurden anisotrop verfeinert, so daß sich eine Gesamtparameterzahl von 233 ergab. Die Verfeinerung konvergierte bei einem R-Wert von 0.0462 und führte zu einer maximalen Restelektronendichte von $0.73 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$. Koordinaten und thermische Parameter finden sich in Tab. 1.

CAS-Registry-Nummern

1b: 32993-07-0 / **2:** 136445-16-4 / **3a:** 14694-95-2 / **3b:** 14973-92-3 / **3c:** 15390-69-9 / **4a:** 136445-17-5 / **4b:** 136445-20-0 / **4c:** 136445-19-7 / **5:** 136445-18-6 / $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$: 7572-29-4 / $\text{IrCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2$: 21414-18-6

- 1) VI. Mitteilung; K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.* **391** (1990) 247.
- 2) S. Otsuka, A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.* **14** (1976) 247.
- 3) N. E. Schore, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1081, und dort zitierte Literatur.
- 4) K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.* **348** (1988) C12.
- 5) ^{a)} J. T. Mague, M. O. Nutt, E. H. Gause, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2578. — ^{b)} J. T. Mague, G. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 542.
- 6) J. P. Collman, J. W. Kang, W. F. Little, M. F. Sullivan, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 1298; B. Clarke, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 951.
- 7) J. M. O'Connor, L. Pu, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 6232.
- 8) J. Pielichowski, R. Popielarz, *Synthesis* **1984**, 433; E. Ott, *Chem. Ber.* **75** (1942) 1517.
- 9) Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *Inorg. Synth.* **26** (1988) 189.
- 10) E = P: W. P. Fehlhammer, K. Öfele, W. Herrmann in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Ed.), Bd. 3, 3. Aufl., S. 2010; Ferdinand Encke Verlag, Stuttgart 1981; E = As, Sb: J. T. Mague, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1736.
- 11) J. P. Collman, N. W. Hoffmann, J. W. Hosking, *Inorg. Synth.* **12** (1970) 8.
- 12) G. M. Sheldrick, *SHELXTL 4.1. Program Package*, Nicolet XRD Corporation, Madison, Wisconsin, U.S.A. 1984; *SHELXTL PLUS 3.4. Structure Solution and Refinement Package*, Nicolet XRD Corporation, Madison, Wisconsin, U.S.A. 1988. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55722, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[170/91]