Notiz / Note



Synthese und Struktur von [Rh₂(μ -NO)(μ -H)(P*i*Pr₃)₄]: Ein chiraler, NO- und Hydrid-verbrückter Rhodium(0)-Zweikernkomplex

Justin Wolf, Oliver Nürnberg und Helmut Werner*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, W-8700 Würzburg

Eingegangen am 4. Januar 1993

Key Words: Rhodium hydrido complexes / Binuclear rhodium complex, molecular structure of / NO and hydride as bridging ligands / Axial chirality

Synthesis and Structure of [Rh₂(µ-NO)(µ-H)(PiPr₃)₄]: A Chiral, NO- and Hydride-Bridged Binuclear Rhodium(0) Complex

The reaction of RhCl₃ \cdot 3 H₂O, PiPr₃, iPrONa / iPrOH and Nmethyl-N-nitroso-4-tosylamide (diazald) yields the binuclear rhodium complex $[Rh_2(\mu-NO)(\mu-H)(PiPr_3)_4]$ (3) in 67% yield. 3 is probably formed via $[RhH(PiPr_3)_3]$ (4) for which an improved

In jüngster Zeit hatten wir an zahlreichen Beispielen gezeigt, daß die in Lösung monomere, dreifach koordinierte Rhodium(I)-Verbindung [RhCl(PiPr₃)₂] (1) eine ausgeprägte Reaktivität nicht nur gegenüber H₂, O₂, N₂ und CO^[1], sondern auch gegenüber Olefinen^[2], Alkinen^[3] und mehrfach ungesättigten organischen Systemen besitzt^[4]. Um diese Chemie auf eine noch breitere Grundlage zu stellen, hatten wir als Beispiel eines weiteren niederkoordinierten einkernigen Rhodium-Komplexes [Rh(NO)(PiPr₃)₂] (2) als Syntheseobjekt gewählt. Die Verbindung 2 besitzt zwar ebenso wie $[Rh(n^3 C_{3}H_{5}(PiPr_{3})_{2}$ ^[5] oder [Rh(η^{2} -O₂CCH₃)(PiPr_{3})_{2}^[6] eine 16-Elektronenkonfiguration, könnte jedoch aufgrund der Koordinationszahl 3 ein ähnliches chemisches Verhalten wie der Komplex 1 aufweisen.

Die Versuche, 2 auf analoge Weise wie [Rh(NO)(PPh₃)₃]^[7] oder $[Rh(NO)(PF_3)_3]^{[8]}$ darzustellen, schlugen fehl. Sowohl die Reaktion von $[Rh(\eta^3-C_3H_5)(PiPr_3)_2]$ mit NO als auch diejenige von [Rh-(NO)₂Cl]_n mit PiPr₃ lieferte Produktgemische, die durch Kristallisation nicht getrennt werden konnten. Setzt man RhCl₃ · 3 H₂O mit PiPr3 und N-Methyl-N-nitroso-4-toluolsulfonsäureamid (Diazald) in Ethanol in Gegenwart von KOH um, ähnlich wie es für [Rh(NO)(PPh₃)₃] beschrieben ist^[7a], so erhält man in äußerst geringer Menge (1-3%) den tiefblauen Komplex 3. Mit einem Unterschuß an Diazald (0.6 Moläquivalente) und bei Verwendung von iPrOH/iPrONa statt EtOH/KOH beträgt die Ausbeute 67%. Hinsichtlich des Bildungsmechanismus von 3 nehmen wir an (Schema

Schema 1



5: R = 0/Pr 7: R = /Pr 6: R = Ph

8: R = c-C₆H₁₁

preparative procedure is given. The X-ray structural analysis of **3** proves that two pairs of inequivalent phosphane liquids are present. In solution, 3 shows a fluctional behavior which

1), daß zuerst aus RhCl₃ · 3 H₂O/PiPr₃ und iPrONa als Hydrid-Überträger die Verbindung 4 entsteht, die mit Diazald zu [Rh-(NO)(PiPr₃)₃] oder 2 reagiert. Aus 2 und der mit 4 vermutlich im Gleichgewicht stehenden Zwischenstufe [RhH(PiPr₃)₂]^[5,9] könnte sich dann der Zweikernkomplex 3 bilden. Dieser Vorschlag wird dadurch gestützt, daß 4, hergestellt von Otsuka et al. durch Reduktion von RhCl₃ · 3 H₂O/P*i*Pr₃ mit Na/Hg in THF^[9] und von uns durch HCl-Abspaltung aus [RhH2Cl(PiPr3)2] in Gegenwart von PiPr₃, mit Diazald praktisch quantitativ zu 3 reagiert.

is reminiscent to that of molecules possessing axial chirality.

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von 3. Der Rh-Rh-Abstand ist mit 2.746(1) Å relativ lang [vgl. 5^[10] und 6^[11]: Rh-Rh jeweils 2.630(1) Å] und am ehesten mit demjenigen in Komplex 7^[12] [Rh-Rh = 2.7825(4) Å], in dem die Metallzentren allerdings die Oxidationszahl +1 haben, vergleichbar. Der NO-Ligand ist symmetrisch an die beiden Rhodium-Atome koordiniert und zeigt mit 1.237(9) Å einen normalen N-O-Bindungsabstand^[13].

Das entscheidende Strukturmerkmal von 3 ist die Verdrillung der beiden Ebenen [P1, P2, Rh1] und [P3, P4, Rh2] gegeneinander, wobei der Interplanarwinkel 68.5(1)° beträgt. Eine ähnliche Situation liegt in den symmetrisch aufgebauten Zweikernverbindungen 5 und $8^{[14,15]}$ vor; der Interplanarwinkel ist hier 77.9° (5) bzw. 63.3° (8). Die Verdrillung von 8 (ebenso ein 30-Elektronen-Komplex wie 3 und 5) wird auf der Basis von MO-Rechnungen damit erklärt^[14,15], daß für eine Abweichung von der planaren Koordination der Me-

Chem. Ber. 1993, 126, 1409-1411 (C) VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1993 0009-2940/93/0606-1409 \$ 10.00+.25/0



Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall (C-Atome der Isopropyl-Gruppen sind der besseren Übersichtlichkeit halber nur angedeutet); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1–Rh2 2.746(1), Rh1–N 1.883(9), Rh2–N 1.920(8), Rh1–H1 1.71, Rh2–H1 1.71, Rh1–P1 2.310(3), Rh1–P2 2.345(3), Rh2–P3 2.336(3), Rh2–P4 2.302(3), N–O 1.237(9); Rh1–N – Rh2 92.4(4), Rh1–N – O 132.5(7), Rh2–N – O 135.1(7), Rh1–H1–Rh2 106.8, P1–Rh1–P2 109.2(1), P3–Rh2–P4 107.8(1), P1–Rh1–N 96.2(3), P2–Rh1–N 142.7(3), P3–Rh2–N 146.5(3), P4–Rh–N 96.4(3); Interplanarwinkel [°]: [P1,P2,Rh1]/[Rh1,N,O,Rh2] 38.0(2), [P3,P4,Rh2]/[Rh1,N,O,Rh2] 30.9(2)

tallzentren nur ein relativ kleiner Energieaufwand nötig ist, der durch eine Verringerung der Abstoßung der Reste R der Phosphan-Liganden ausgeglichen wird.

Der Komplex 3 (mit C_2 -Symmetrie) ist ebenso wie die Verbindungen 5 und 8 (mit D_2 -Symmetrie) axial-chiral. Die Phosphane sind (siehe Abb. 2) paarweise chemisch inäquivalent und sollten daher in den NMR-Spektren zwei Signalsätze für die Isopropyl-Protonen und die ³¹P-Kerne licfern. Man beobachtet im ¹H-NMR-Spektrum jedoch nur ein Multiplett für die PCH- und ein Dublett von Dubletts für die PCHCH₃-Protonen. Für das Brücken-Wasserstoff-Atom erscheint bei $\delta = -7.14$ ein Triplett von Quintetts, und nicht, wie es nach Abb. 2 zu erwarten wäre, ein Triplett von Tripletts.

Die damit implizierte Annahme, daß 3 in Lösung eine nicht-starre Struktur besitzt wird auch durch das ³¹P-NMR-Spektrum (bei 25 °C) gestützt. Es zeigt nicht die ABB'A'-Signale eines ABXX'B'A'-Spinsystems, sondern ein 8-Linien-Resonanz-Signal, das dem $A_2A'_2$ -Teilspektrum eines $A_2XX'A'_2$ -Spinsystems (A, A' = P; X, X' = Rh) zuzuordnen ist. Bereits bei 0 °C fallen die einzelnen Signale



Abb. 2. Struktur der zentralen $P_2Rh(\mu-H)(\mu-NO)RhP_2$ -Baueinheit von 3 mit Blick entlang der Rh-Rh-Bindung

unter starker Verbreiterung teilweise zusammen; das zu erwartende ABA'B'-Teilspektrum läßt sich allerdings wegen der schlechten Löslichkeit von 3 bei tiefen Temperaturen auch bei weiterem Abkühlen der Probe nicht beobachten.

Die Titelverbindung 3 ist unseres Wissens der erste Zweikernkomplex mit je einem Hydrid- und NO-Brückenliganden^[13]. Nach vorläufigen Untersuchungen reagiert 3 nicht nur mit CO, Alkenen, Alkinen und Chloralkanen, sondern ist auch ein vorzüglicher Hydrier-Katalysator. Hierüber werden wir demnächst ausführlich berichten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG für wertvolle Unterstützung, dem Fonds insbesondere für ein Doktorandenstipendium (für O.N.). Frau M.-L. Schäfer und Herrn Dr. W. Buchner sind wir für die Durchführung von NMR-Messungen zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Durchführung der Versuche unter Argon und mit Schlenkrohrtechnik; Darstellung von $[RhH_2Cl(PiPr_3)_2]$ nach Literaturangabe^[1b]. – Bestimmung des Schmelzpunkts durch DTA. – IR: Perkin-Elmer 1420. – NMR: Jeol FX 90Q, Bruker AC 200.

Tab. 1. Atomkoordinaten von 3 (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x/a	y/b	z/c	Beq
Rh1	0.18165(8)	0.18429(7)	0.34251(5)	2.90(2)
Rh2	0.24933(8)	0.00751(7)	0.25830(5)	2.84(2)
P1	0.1439(3)	0.2528(2)	0.4732(2)	3.68(9)
P2	0.1403(3)	0.2910(2)	0.2644(2)	3.43(8)
Р3	0.4411(3)	0.0463(3)	0.2411(2)	3.82(9)
P4	0.1718(3)	-0.1778(2)	0.2058(2)	3.48(9)
0	0.0897(8)	-0.0119(6)	0.3650(5)	6.3(2)
N	0.1514(8)	0.0400(7)	0.3339(5)	3.9(3)
C1	-0.012(1)	0.238(1)	0.4833(8)	4.7(4)
C2	-0.073(1)	0.303(1)	0.4424(9)	6.0(4)
C3	-0.084(1)	0.120(1)	0.4442(9)	6.1(4)
C4	0.200(1)	0.183(1)	0.5437(7)	4.9(4)
C5	0.330(1)	0.190(1)	0.553(1)	9.0(5)
C6	0.171(1)	0.205(1)	0.6274(8)	7.1(5)
07	0.219(1)	0.4020(9)	0.5299(7)	4.7(4)
	0.207(2)	0.459(1)	0.620(1)	9.7(6)
C10	0.348(1)	0.430(1)	0.531(1)	/.0(5)
C11	0.235(1)	0.3323(3)	0.2147(7)	4.4(3)
C12	0.225(1) 0.380(1)	0.364(1)	0.1494(0)	6, 5 (4)
C13	0.380(1)	0.403(1)	0.2022(9) 0.3043(9)	5.2(4)
C14	0.185(2)	0.513(1)	0.3618(9)	7 9 (5)
C15	-0.009(1)	0.319(1) 0.430(1)	0.238(1)	8 1 (5)
C16	0.012(1)	0 1977(9)	0.1665(7)	4 4 (4)
C17	-0.094(1)	0.150(1)	0.1933(8)	6 0 (4)
C18	0.050(1)	0.111(1)	0.1064(7)	5.0(4)
C19	0.549(1)	0.121(1)	0.3503(8)	5.4(4)
C20	0.538(1)	0.232(1)	0.395(1)	6.7(5)
C21	0.532(1)	0.053(1)	0.4044(9)	6.6(5)
C22	0.510(1)	-0.060(1)	0.1952(8)	5.2(4)
C23	0.646(1)	-0.040(1)	0.229(1)	7.9(5)
C24	0.479(1)	-0.103(1)	0.096(1)	8.2(5)
C25	0.471(1)	0.148(1)	0.1910(8)	5.3(4)
C26	0.382(1)	0.112(1)	0.1023(9)	7.2(4)
C27	0.600(1)	0.192(1)	0.191(1)	8.6(5)
C28	0.195(1)	-0.2517(9)	0.1021(7)	4.7(4)
C29	0.152(1)	-0.206(1)	0.0354(8)	6.9(5)
C30	0.148(2)	-0.377(1)	0.064(1)	8.5(6)
C31	0.222(1)	-0.2532(9)	0.2729(8)	4.8(4)
C32	0.209(1)	-0.203(1)	0.3628(8)	6.0(4)
C33	0.349(I) 0.006(1)	-U.26U(1)	0.2/58(9)	6.4(4)
C34	0.006(1)	-0.2153(9)	0.1939(8)	4.9(4)
C35	-0.000(1)	-0.101(1)	0.140(1) 0.162(1)	1.5(5)
し30 11	-U.UBJ(1)	-U.332(I)	0.163(1)	8.0(6)
пт	0.2000	0.1402	0.2/43	b.V*

* Die Position des Hydrido-Liganden wurde mit dem Programm HYDEX berechnet und nicht verfeinert.

1. Synthese von $[Rh_2(\mu - NO)(\mu - H)(PiPr_3)_4]$ (3): Eine Lösung von 475 mg (5.79 mmol) iPrONa und 0.67 ml (3.42 mmol) PiPr₃ in 10 ml iPrOH wird bei 60°C mit einer Lösung von 150 mg (0.57 mmol) RhCl₃ · 3 H₂O in 10 ml iPrOH versetzt. Nach 15min. Rühren wird zu dem Reaktionsgemisch innerhalb von 30 min eine Lösung von 75.0 mg (0.35 mmol) N-Methyl-N-nitroso-4-toluolsulfonsäureamid (Diazald) in 15 ml iPrOH getropft und noch 30 min gerührt. Nach Abkühlen und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 60 ml Pentan extrahiert, der Extrakt zur Trockene gebracht und der feste Rückstand dreimal mit je 5 ml kaltem Methanol (-78 °C) gewaschen. Umkristallisieren aus Hexan (Sdp. 70-78 °C) liefert tiefblaue, sehr oxidationsempfindliche Kristalle; Ausbeute 168 mg (67%); Schmp. 134 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{v} = 1458 \text{ cm}^{-1} [v(NO)]. - {}^{1}\text{H-NMR} (C_6 D_6, 90 \text{ MHz}, 25 ^{\circ}\text{C}):$ $\delta = 2.47$ [m, PCHCH₃], 1.33 [dd, J(PH) = 11.7, J(HH) = 7.3 Hz, PCHCH₃], -7.14 [tquint, J(PH) = 22.95, J(RhH) = 17.8 Hz, RhHRh]; $-{}^{31}$ P-NMR (C₆D₅CD₃, 81.0 MHz, 25 °C): $\delta = 56.63$ [8-Liniensignal des A₂A₂'-Teilspektrums, N = |J(AX) + J(AX')| =105.6 Hz].

2. Verbesserte Vorschrift für [RhH(PiPr₃)₃] (4): Eine Lösung von 234 mg (0.51 mmol) [RhH₂Cl(PiPr₃)₂] und 1.00 ml (5.14 mmol) PiPr₃ in 10 ml Benzol wird bei 25 °C mit 560 mg (5.00 mmol) tBuOK versetzt und 10 min gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 50 ml Pentan extrahiert und der Extrakt eingeengt. Das orangefarbene Öl wird in 2 ml Ether gelöst, die Lösung auf -78 °C gekühlt und langsam mit 15 ml kaltem Methanol (-78 °C) versetzt. Es bildet sich ein orangegelber Niederschlag, der nach 1stdg. Stehen bei -78 °C abfiltriert und zweimal mit je 5 ml Methanol (-78 °C) gewaschen wird; Ausbeute 223 mg (75%); Identifizierung durch NMR^[9].

3. Daten zur Kristallstrukturanalyse^[16] von 3: Kristalle aus Hexan; Kristallgröße $0.1 \times 0.2 \times 0.5$ mm; Kristallsystem triklin; Raumgruppe $P\overline{1}$ (Nr. 2); Z = 2; a = 11.888(1), b = 13.678(2), c = 17.229(3)Å; $\alpha = 109.28(1)$, $\beta = 101.69(1)$, $\gamma = 101.63(1)^{\circ}$; V = 2477.8 Å³; $d_{\rm her} = 1.09 {\rm g cm^{-3}}; {\rm max}. 2\Theta = 44^{\circ} ({\rm Mo-}K_{\alpha}; \lambda = 0.70930 {\rm \AA}; {\rm Graphit-}$ Monochromator; $\omega/2\Theta$ -Scan; T = 293 K); Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; 5656 gemessene Reflexe $(+h, \pm k, \pm l)$, 3097 beobachtet $[F_{\alpha} > 3\sigma(F_{\alpha})]$; Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 7.4 \text{ cm}^{-1}$, Ψ -Scan-Verfahren, min./max. Transmission 89.4/99.9%); Lösung der Struktur nach Patterson-Methode (SHELXS-86); Verfeinerung mit Programmpaket SDP (Enraf-Nonius); Position des verbrückenden Hydrid-Liganden mit Programm HYDEX; sonstige Wasserstoff-Atome nach idealer Geometrie (C-H-Abstand 0.95 Å) berechnet, in die Strukturfaktor-Berechnung der letzten FMLS-Verfeinerung mit einbezogen; $R = 0.050; R_w = 0.059 [w = 1/\sigma^2(F_o)];$ Reflex/Parameter-Verhältnis 7.8; Restelektronendichte 0.75 eÅ⁻³; Atomparameter Tab. 1.

- ^[1] [^{1a}] C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazzetta, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 1828-1834. - ^[1b] H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, J. Organomet. Chem. 1985, 287, 395-407.
- ^[2] T. Dirnberger, H. Werner, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2007 2014.
- ^[3] ^[3a] H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, J. Organomet. Chem. 1986, 317, 327-356. ^[3b] J. Wolf, H. Werner, Organometallics 1987, 6, 1164-1169. ^[3c] H. Werner, J. Wolf, F. J. Garcia Alonso, M. L. Ziegler, O. Serhadli, J. Organomet. Chem. 1987, 336, 397-411. ^[3d] H. Werner, F. J. Garcia Alonso, H. Otto, J. Wolf, Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 1989, 44, 1438-1446. ^[3n] H. Werner, T. Rappert, J. Wolf, Isr. J. Chem. 1990, 30, 377-384. ^[3e] D. Schneider, H. Werner, Angew. Chem. 1991, 103, 710-712; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991, 30, 700-702. ^[3n] T. Rappert, O. Nürnberg, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, T. Rappert, Chem. J. Wolf, H. Werner, J. 2012. 11, 4156-4164. ^[3n] H. Werner, T. Rappert, Chem. 1993, 126, 669-678.
- ^[4] ^[4a] Überblick: H. Werner, Nachr. Chem. Tech. Lab. 1992, 40, 435-444.
 ^[4b] Neueste Arbeit: T. Rappert, O. Nürnberg, H. Werner, Organometallics 1993, 12, im Druck.
- ^[5] D. L. Thorn, J. A. Ibers, Adv. Chem. Ser. 1982, 196, 117-133.
 ^[6] M. Schäfer, J. Wolf, H. Werner, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991, 1341-1343.
- ^[7] $[^{7a}$ N. Ahmad, J. J. Levison, S. D. Robinson, M. F. Uttley, *Inorg.* Synth. **1974**, *15*, 61–64. – $[^{7b}$ W. Hieber, K. Heinicke, Z. Anorg. Alla Chem. **1962**, 316, 321–326.
- Allg. Chem. 1962, 316, 321 326.
 ^[8] I.S. Nixon, B. Wilkins, J. Organomet. Chem. 1974, 80, 129 137. ^[8b] D. M. Bridges, D. W. H. Rankin, D. A. Clement, J. F. Nixon, Acta Crystallogr. Sect. B 1972, 28, 1130 1136.
- J. F. Nixon, Acta Crystallogr., Sect. B 1972, 28, 1130-1136.
 ^[9] T. Yoshida, T. Okano, D. L. Thorn, T. H. Tulip, S. Otsuka, J. A. Ibers, J. Organomet. Chem. 1979, 181, 183-201.
- ^[10] R. R. Burch, E. L. Muetterties, A. J. Schultz, E. G. Gebert, J. M. Williams, J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 5517-5522.
- ^[11] P. Singh, C. B. Damman, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1335 1339.
- 1335 1339. ^[12] M. D. Fryzuk, M.-L. Jang, T. Jones, F. W. B. Einstein, *Canad. J. Chem.* **1986**, *64*, 174 – 179.
- [13] Zusammenfassende Arbeiten über NO-Metallkomplexe: ^[13a] B. F. G. Johnson, J. A. McCleverty, Prog. Inorg. Chem. 1966, 7, 277-359, ^[13b] W. P. Griffith, Adv. Organomet. Chem. 1968, 7, 211-239, ^[13e] B. F. G. Johnson, B. L. Haymore, J. R. Dilworth in Comprehensive Coordination Chemistry (Hrsg. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, 1987, Bd. 2, S. 100-118. ^[13d] G. P. Richter-Addo, P. Legzdins, Chem. Rev. 1988, 88, 991-1010.
- ^[14] B. L. Barnett, C. Krüger, Y.-H. Tsay, R. H. Summerville, R. Hoffmann, Chem. Ber. 1977, 110, 3900-3909.
- ^[15] R. H. Summerville, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 7240-7254.
- ^[16] Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56929, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[1/93]