

PRELIMINARY NOTE

Die Struktur eines Isomeren von Tris(π -cyclopentadienyl-Rhodium-carbonyl)

Vor kurzem war über die Röntgenstrukturanalyse einer Verbindung der Zusammensetzung $(\text{RhC}_5\text{H}_5\text{CO})_3$ (I) berichtet worden¹. Nachfolgend wird die Struktur einer dazu isomeren Verbindung (II) beschrieben, die als Nebenprodukt bei der UV-Bestrahlung einer Lösung von $\text{RhC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2$ in Hexan entsteht. Als Hauptprodukt bildet sich dabei die Verbindung (I).

Das IR-Spektrum von (I) zeigt, daß keine Banden vorhanden sind, die endständigen Carbonylgruppen zugeordnet werden könnten. Im Bereich der Carbonylvalenzschwingungen fanden sich folgende Absorptionen: 1820 ss, 1776 sh, 1761 ss, 1740 sh, 1715 sh (in cm^{-1}). Das NMR-Spektrum zeigte für die drei Cyclopentadienylringe nur einen Peak und deutet somit auf pentagonal symmetrische Ringliganden.

Das IR-Spektrum von (II) ergab dagegen folgende Banden in KBr im Bereich der Carbonylvalenzschwingungen: 1973 ss, 1827 m, 1794 m, 1744 ss, von denen die erste einer endständigen CO-Gruppe entspricht. Das NMR-Spektrum konnte wegen der nur äußerst kleinen verfügbaren Substanzmenge nicht aufgenommen werden. Aus dem IR-Spektrum geht nicht hervor, wie die Carbonylgruppen angeordnet sind; wir führten daher eine Röntgenstrukturanalyse durch.

Durch photographische Messungen mit einer Precessionkamera ließen sich die dunkelgrünen Kristalle von (II) der rhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ zuweisen:

$$a = 12,69 \text{ \AA}, \quad b = 16,70 \text{ \AA}, \quad c = 8,02 \text{ \AA}.$$

Massenspektroskopisch wurde ein Molekulargewicht von 588 ermittelt*.

In der Elementarzelle befinden sich 4 Moleküle $\text{Rh}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_3$. Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer nach W. Hoppe wurden sodann 1443 Reflexe gemessen und durch Intensitätsmessungen eine Absorptionskorrektur vorgenommen**.

Aus der Pattersonsynthese konnte die Lage der drei Schweratome bestimmt werden. Nach mehreren, mit einer immer größeren Anzahl von Atomen phasierten Fouriersynthesen und einer sich anschließenden Differenzfouriersynthese ergaben sich die Koordinaten aller Atome außer denen der Wasserstoffatome. Nach 8 Zyklen einer Atomparameterverfeinerung nach der Methode der Kleinsten-Quadrate lag der R-Faktor bei 3,6%. Fig. 1 gibt als Skizze die Projektion der Atomanordnung auf die x/y -Ebene wieder.

Der Unterschied zwischen den Rhodium-Rhodium-Abständen ist signifikant ($\sigma = 0,0016 \text{ \AA}$): Der Abstand zwischen den durch Carbonylgruppen verbrückten Rhodiumatomen beträgt 2,62 \AA , zwischen einem verbrückten und dem nicht ver-

* Herrn Dr. J. Müller sei für die Messungen herzlich gedankt.

** R. Huber und G. Kopfmann, Vortrag auf der 9. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft (1967).

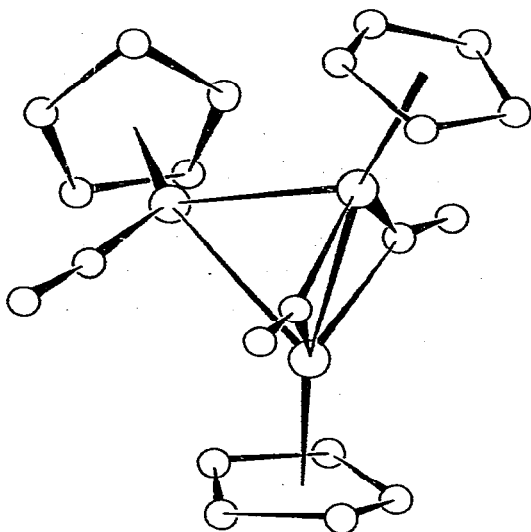


Fig. 1. Skizze der Projektion der Atomanordnung auf die x/y -Ebene von Tris(π -cyclopentadienyl-Rhodium-carbonyl).

brückten Rhodiumatom 2,66 bzw. 2,71 Å. Der kürzere der beiden zuletzt genannten Abstände liegt zwischen dem Rhodiumatom mit der endständigen Carbonylgruppe und dem Rhodiumatom, das dieser Carbonylgruppe am nächsten kommt. Daraus geht erneut hervor, daß in Rhodiumcarbonylverbindungen überaus kurze Metall-Metall-Abstände gefunden werden¹⁻³. Der Rhodium-Kohlenstoff-Abstand der endständigen Carbonylgruppe ist wesentlich kleiner (1,76 Å) als der entsprechende Abstand der verbrückten Carbonylgruppen (Mittel: 1,94 Å), was auch bei anderen Verbindungen beobachtet wird⁴. Bei der Verbindung $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, die vier endständige Carbonylgruppen aufweist, wurden Rhodium-Kohlenstoff-Abstände von 1,77 bzw. 1,85 Å gefunden⁵. Die Kohlenstoffatome der Carbonylgruppen von (I), das nur verbrückte Carbonylgruppen besitzt, sind durchschnittlich 2,00 Å von den Rhodiumatomen entfernt¹. Wie bei der Verbindung (I) sind auch bei der Verbindung (II) die Cyclopentadienylgruppen zentral an das entsprechende Rhodiumatom π -gebunden.

Kürzlich wurde über die Darstellung von Kobaltverbindungen des entsprechenden Formeltyps berichtet⁶. Sie dürften die gleiche Struktur wie die hier untersuchten Rhodiumverbindungen besitzen. Dem höchsten Peak im Massenspektrum von (I)⁷ wie auch (II) entspricht ebenso wie bei der Kobaltverbindung ein Molekül der Zusammensetzung $\text{M}_4(\text{C}_5\text{H}_5)_4(\text{CO})_2$, $\text{M} = \text{Rh}$ bzw. Co .

Dank

Unser besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. W. Hoppe und seinen Mitarbeitern für großzügige Überlassung von Institutseinrichtungen und Rechen-

programmen, sowie Professor O. S. Mills für kritische Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft dankt einer von uns (E. F. Paulus) für finanzielle Unterstützung.

*Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München (Deutschland)
und
Abteilung für Röntgenstrukturforschung
am Max-Planck-Institut für Eiweiß- und
Lederforschung München (Deutschland)*

E. F. PAULUS
E. O. FISCHER
H. P. FRITZ
H. SCHUSTER-WOLDAN

- 1 O. S. MILLS UND E. F. PAULUS, *Chem. Commun.*, (1966) 815.
- 2 O. S. MILLS UND J. P. NICE, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 339.
- 3 E. O. FISCHER, O. S. MILLS, E. F. PAULUS UND H. WAWERSIK, *Chem. Commun.*, (1967) 643.
- 4 O. S. MILLS, *Acta Cryst.*, 11 (1958) 620.
- 5 L. F. DAHL, C. MARTELL UND D. L. WAMPLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1761.
- 6 R. B. KING, *Inorg. Chem.*, (1966) 2227.
- 7 O. S. MILLS UND E. F. PAULUS, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.

Eingegangen am 15. Juni 1967.

J. Organometal. Chem., 10 (1967) P3-P5