

Photochemische Synthese und Kristallstrukturen von Cyclopentadienyl-rhodium- η^4 -naphthalin und - η^4 -anthracen*

Jörn Müller, Petra Escarpa Gaede, Cordula Hirsch und Ke Qiao

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin (Deutschland)

(Eingegangen den 13. Oktober 1993)

Abstract

Ultraviolet irradiation of $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in hexane in the presence of naphthalene or anthracene yields the $\text{CpRh}(\eta^4\text{-arene})$ complexes **1** and **4** respectively. In the case of naphthalene, the compounds $(\text{CpRh})_3\text{C}_{10}\text{H}_8$ (**2**) and $(\text{CpRh})_4\text{C}_{10}\text{H}_8$ (**3**) are additionally formed; their structures containing *synfacial* bridging $\eta^4:\eta^3:\eta^3$ (**2**) or $\eta^4:\eta^2:\eta^2:\eta^2$ (**3**) naphthalene ligands have been derived from spectroscopic data. The X-ray diffraction analyses of **1** and **4** reveal folding of the η^4 -bonded part of the arenes by an angle of about 35° .

Zusammenfassung

UV-Bestrahlung von $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in Hexan in Gegenwart von Naphthalin oder Anthracen liefert die $\text{CpRh}(\eta^4\text{-aren})$ -Komplexe **1** bzw. **4**. Im Falle von Naphthalin werden zusätzlich die Verbindungen $(\text{CpRh})_3\text{C}_{10}\text{H}_8$ (**2**) und $(\text{CpRh})_4\text{C}_{10}\text{H}_8$ (**3**) gebildet; ihre Strukturen, die *synfacial* verbrückende $\eta^4:\eta^3:\eta^3$ (**2**) oder $\eta^4:\eta^2:\eta^2:\eta^2$ -Naphthalinliganden (**3**) enthalten, wurden aus spektroskopischen Daten abgeleitet. Die Röntgenbeugungsanalysen von **1** und **4** lassen Faltung des η^4 -gebundenen Arenteils mit einem Winkel um 35° erkennen.

Key words: Rhodium; Cyclopentadienyl; Naphthalene; Anthracene; X-ray diffraction

1. Einleitung

Arenkomplexe sind in großer Zahl von nahezu allen Übergangselementen bekannt [1–3]. In den meisten Fällen liegt der Ligand η^6 -gebunden vor, doch existieren auch einige Verbindungen mit η^1 -, η^2 -, η^3 - und η^4 -Koordination, in denen der π -gebundene Sechsring mehr oder weniger stark von der Planarität abweicht; den größten Anteil innerhalb dieser Gruppe beanspruchen die η^4 -Arenmetallspezies. Darüber hinaus haben in den letzten Jahren Komplexe an Bedeutung gewonnen, bei denen zwei oder drei Metallatome *syn*- bzw. *antifacial* an denselben Arenring gebunden sind

[4], wobei eine interessante Vielfalt an Strukturmöglichkeiten resultiert.

In einer vorangegangenen Arbeit hatten wir über die photochemische Umsetzung von Cyclopentadienylbis(ethen)rhodium mit Benzol berichtet [5]. Im Gegensatz zur betreffenden Cobaltverbindung [6] ist $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ thermisch weitgehend stabil, spaltet jedoch unter UV-Bestrahlung schrittweise Ethen ab und kann so als Quelle für reaktive CpRhC_2H_4 bzw. CpRh -Fragmente fungieren [7]. Die Reaktion mit Benzol führte in relativ niederen Ausbeuten zu den neuartigen, *synfacial* arenverbrückten Komplexen $(\text{CpRh})_2(\eta^3:\eta^3\text{-C}_6\text{H}_6)$ und $(\text{CpRh})_3(\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)$. Als Vorläufer dieser Verbindungen wurde von uns die einkernige η^4 -Benzolspezies CpRhC_6H_6 postuliert, die allerdings nicht isoliert, sondern nur massenspektrometrisch detektiert werden konnte. Bell *et al.* beschrieben andererseits die Bestrahlung von $\text{CpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ mit

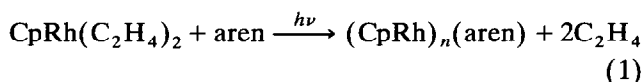
Correspondence to: Prof. Dr. J. Müller.

* Herrn Prof. Dr. H. Werner zum 60. Geburtstag am 19.4.1994 gewidmet.

Hexafluorbenzol, bei der die sukzessive Bildung von $\text{CpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)$ und $\text{CpIr}(\eta^4\text{-C}_6\text{F}_6)$ beobachtet wurde [8]. Angesichts dieser Ergebnisse erschien es als interessant, das reaktive Verhalten kondensierter Aromaten gegenüber photochemisch erzeugten CpRh-Fragmenten zu untersuchen. Über entsprechende Ergebnisse mit Naphthalin und Anthracen sei hier berichtet.

2. Präparative Ergebnisse

Die UV-Bestrahlungen von $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [9] wurde in Hexanlösung unter Verwendung einer Fallfilm-Apparatur durchgeführt. In Gegenwart von Naphthalin entstehen neben der einkernigen η^4 -Arenverbindung **1** die drei- bzw. vierkernigen Komplexe **2** und **3**, im Falle von Anthracen wird dagegen ausschließlich die η^4 -Spezies **4** gebildet (Gl. (1)). Angesichts der hohen Zersetzlichkeit von **2** und **3** in Lösung selbst in der Kälte und wegen ihrer geringen Ausbeuten konnten diese Verbindungen zwar chromatographisch von **1** abgetrennt, jedoch nicht voneinander separiert und in Reinsubstanz isoliert werden. Aufgrund wechselnder Mengenverhältnisse in einzelnen Fraktionen war jedoch eine eindeutige Zuordnung der spektroskopischen Daten von **2** und **3** möglich. Als noch empfindlicher erwies sich ein Komplex der formalen Zusammensetzung $(\text{CpRh})_2\text{C}_{10}\text{H}_8$, der lediglich im Rohprodukt der Umsetzung mit Naphthalin massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte und sich bei der Chromatographie vollständig zersetzte.



aren = Naphthalin, $n = 1 : 1$; $n = 3 : 2$; $n = 4 : 3$.

aren = Anthracen, $n = 1 : 4$.

Die Ausbeuten von **1** (20%) und **4** (40%) liegen deutlich höher als die der einleitend erwähnten Produkte der Umsetzung mit Benzol. Die bevorzugte Tendenz der kondensierten Arene zur Ausbildung der

η^4 -Koordination und die größeren Ausbeuten basieren auf der Möglichkeit der Aufspaltung des π -Elektronensystems in einen Dien- und einen verbleibenden aromatischen Teil; damit kann ein CpRh-Fragment leichter angelagert werden, während dies im Falle des Benzols mit vollständigem Verlust der Aromatizität verknüpft ist.

Die Massenspektren von **1** und **4** zeigen das typische Bild von CpRh(dien)-Verbindungen. Ausgehend von den Molekül-Ionen (**1**: m/z 296, 43%; **4**: m/z 346, 66%) wird bevorzugt der η^4 -Arenligand abgespalten; das resultierende Ion CpRh^+ (m/z 168) bildet in beiden Fällen den Basispeak. Aufgrund der niederen Ionisierungsenergien der kondensierten Arene kann die Ladung bei diesem Zerfall auch am Liganden verbleiben, was zu den Ionen m/z 128 (14%) bzw. 178 (31%) führt. Weitere Fragmente sind intensitätsschwach. Auch die Molekül-Ionen der mehrkernigen Komplexe **2** (m/z 632) und **3** (m/z 800) spalten zunächst den Naphthalinliganden und anschließend Wasserstoff ab, was zu intensiven Fragmenten führt und als Indiz für die *synfaciale* Anordnung der CpRh-Einheiten gewertet werden kann. Im *antifacialen* Fall wären auch die Fragment-Ionen $[\text{M}-\text{CpRh}]^+$ oder $[\text{M}-\text{CpRhC}_{10}\text{H}_8]^+$ zu erwarten, die jedoch nicht beobachtet werden. Darüber hinaus treten nur noch wenige charakteristische Ionen wie Cp_2Rh^+ , CpRh^+ und $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ auf.

Die Veränderungen in den π -Elektronensystemen der Arene durch die Koordination an die CpRh-Fragmente äußern sich deutlich in den $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **1-4** (Tabelle 1). Während die Protonen in freiem Naphthalin ein AA'MM'-System bilden, fallen die Signale des unkoordinierten Arenteils von **1** in einem AA'BB'-Muster zusammen, was für eine gleichmäßige Elektronendichteverteilung in diesem Ring spricht. Die durch die η^4 -Koordination hochfeldverschobenen Protonen $\text{H}^1\text{-H}^4$ erscheinen in allen Komplexen als AA'XX'-Spinsystem mit zusätzlicher Kopplung durch das Rh-Atom. Dabei kehrt sich die Lage dieser Signale im Vergleich zu der der freien Arene um und ent-

TABELLE 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **1-4** (270 MHz; C_6D_6 ; δ in ppm)

	H^1, H^4	H^2, H^3	$\text{H}^5\text{-H}^{8/10}$	Cp
1	3.92 (m, 2H) ^{b,d}	5.95 (m, 2H) ^{c,d}	6.64 (m, 4H)	4.92 (d, 5H) ^a
2	3.62 (m, 2H) ^b	5.05 (m, 2H) ^c	3.77 (m, 2H) ^{5/8} 3.53 (m, 2H) ^{6/7}	5.12 (d, 5H) ^a 5.27 (s, 10H)
3	3.67 (m, 2H) ^b	4.90 (m, 2H) ^c	4.05 (m, 2H) ^{5/8} 4.25 (m, 2H) ^{6/7}	5.04 (d, 5H) ^a 5.20 (s, 15H)
4	4.14 (m, 2H) ^b	5.78 (m, 2H) ^c	6.94 (s, 2H) ^{9/10} 7.17 (m, 2H) ^{6/7} 7.43 (m, 2H) ^{5/8}	4.93 (d, 5H) ^a

^a $J(\text{RhH}) = 0.9$ Hz. ^b $J(\text{RhH}^{1/4}) = 0.5$ Hz. ^c $J(\text{RhH}^{2/3}) = 2$ Hz. ^d $J(\text{H}^1\text{H}^2) = 5.1$ Hz. $J(\text{H}^1\text{H}^3) = 1.3$ Hz. $J(\text{H}^1\text{H}^4) = 0.7$ Hz. $J(\text{H}^2\text{H}^3) = 2.1$ Hz.

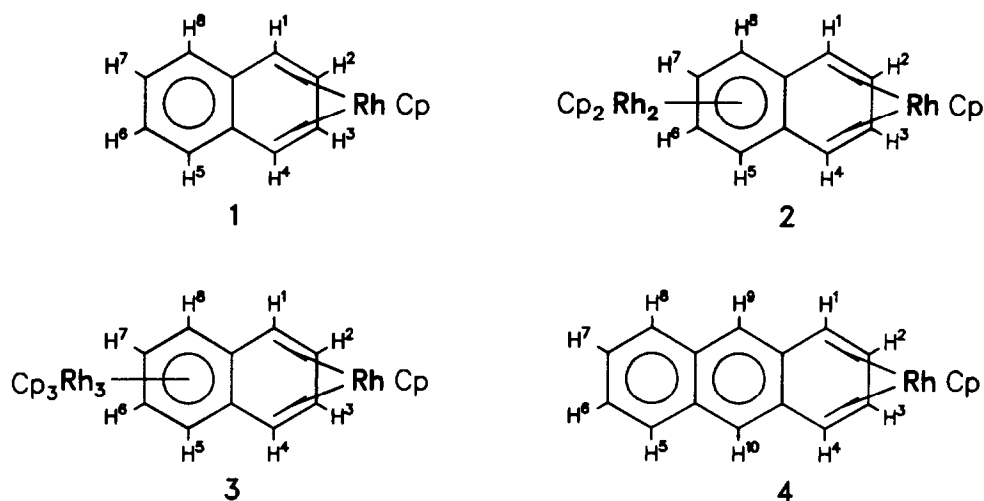


TABELLE 2. Zellparameter und Meßbedingungen für 1 und 4

	1	4
Kristallgröße [mm]	0.2 × 0.4 × 0.4	0.2 × 0.3 × 0.35
Molare Masse [g mol ⁻¹]	296.17	346.23
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (No. 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (No. 14)
Gitterparameter <i>a</i> [Å]	5.720(2)	5.980(2)
<i>b</i> [Å]	22.063(11)	22.548(10)
<i>c</i> [Å]	18.183(8)	10.377(4)
β [°]	90.16(3)	100.82(3)
Zellvolumen [Å ³]	2294.5(15)	1374.5(9)
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	1.715	1.673
Anzahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	8	4
<i>F</i> (000)	1184	696
Diffraktometer: Syntex <i>P</i> 2 ₁		
Mo- <i>K</i> _α -Strahlung (Graphitmonochr.) λ [Å]	0.71069	0.71069
Abtastmodus	ω -Scan	ω -Scan
2 θ -Bereich [°]	3 ≤ 2 θ ≤ 55	3 ≤ 2 θ ≤ 55
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> -Grenzen	0 → 7; 0 → 28; -23 → 23	0 → 7; 0 → 25; -13 → 13
Temperatur [K]	298(5)	298(5)
Auswertungsprogramme	SHELXS 86, SHELX 76	SHELXS 86, SHELX 76
Absorptionskorrektur (DIFABS), min., max. Absorptionskorrektur	0.840, 1.159	0.855, 1.284
Linearer Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	14.3	12.1
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	6157	3603
davon symmetrieunabhängig	4976	2742
für die Verfeinerung verwendet: $F_0 > 6\sigma(F_0)$	3813	1745
Parameterzahl	393	217
max. Shift/Error im letzten Verfeinerungszyclus	0.001	0.001
max. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.45	0.57
<i>R</i>	0.0297	0.0404
<i>R</i> _w	0.0267	0.0337
Gewichtung	1/ $\sigma^2(F_0)$	1/ $\sigma^2(F_0)$

spricht der in η^4 -gebundenen 1,3-Dienen üblicherweise beobachteten, d.h. die "inneren" Protonen H² und H³ erscheinen jeweils bei tieferem Feld und weisen überdies die stärkere Kopplung zum Rhodium auf. Im Falle von **1** wurden die in Tabelle 1 angeführten Kopplungskonstanten durch Spektrensimulation exakt ermittelt; die bei **2–4** beobachteten Kopplungen sind denen von **1** vergleichbar.

In den Komplexen **2** und **3** bewirken die an den bei **1** noch aromatischen zweiten Ring des Naphthalins zusätzlich gebundenen CpRh-Einheiten ebenfalls eine starke Hochfeldverschiebung der betreffenden Protonensignale. Die gute Übereinstimmung der Signallagen von H⁵–H⁸ mit den Shiftwerten von (CpRh)₂(η^3 : η^2 -C₆H₆) (3.73 ppm) bzw. (CpRh)₃(η^2 : η^2 : η^2 -C₆H₆) (4.06 ppm) [5] muß als starkes Indiz für die bestehenden strukturellen Analogien gewertet werden. Demnach fungiert der zweite Naphthalinring in **2** als *synfacialer* μ_2 - η^3 : η^3 -, in **3** als *synfacialer* μ_3 - η^2 : η^2 : η^2 -Ligand. Die jeweils auftretenden zwei Signale für H⁵–H⁸ deuten entweder eine symmetrische Molekülstruktur oder aber eine Rotation der Cp₂Rh₂- (**2**) bzw. Cp₃Rh₃-Einheit (**3**) um die mittlere Bindungsachse zum Arenring an, wie sie bei den genannten Benzolkomplexen ebenfalls beobachtet wurde [5]. Im Falle von **3** wird die Annahme einer derartigen schnellen Rotation durch das Zusammenfallen der Cp-Signale des Cp₃Rh₃-Dreiecks zusätzlich gestützt. Für **2** ist strukturell neben der durch die η^4 -Koordination des ersten CpRh-Fragments bedingten Faltung des Naphthalins eine weitere Deformation anzunehmen, die den zweiten Sechsring in Analogie zu (CpRh)₂(η^3 : η^3 -C₆H₆) [5] wannenförmig verzerrt.

3. Röntgenbeugungsanalysen von **1** und **4**

Der Komplexe **1** kristallisiert aus konzentrierter THF-Lösung bei 30°C in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c. In der Elementarzelle befinden sich je vier Formeleinheiten zweier unterschiedlicher Moleküle A und B, die geringfügig in den entsprechenden Bindungslängen und -winkeln differieren. Die Positionen aller Wasserstoffatome konnten lokalisiert werden. Die Kristalle von **4** (monoklin, Raumgruppe P2₁/n) wurden aus einem Ether-Pentan-Gemisch durch Verdunsten des Solvens über einen Gummistopfen bei 4°C gezüchtet. Die Auswertung ergab, daß die C-Atome des Cp-Liganden fehlgeordnet sind; zwei halbbesetzte Cp-Ringe stehen ekliptisch zueinander. Diese Fehlordnung läßt sich durch den großen sterischen Anspruch des Anthracen- gegenüber dem kleineren Cp-Liganden deuten, der es den Fünfringen erlaubt, in der Packung unterschiedliche Orientierungen einzunehmen. Die Ergebnisse der Strukturanalysen sind in den Tabellen

TABELLE 3. Atomparameter von **1**

Atom	x	y	z	B _{eq}
Rh1	0.08516(5)	0.08828(1)	0.24962(1)	2.41
C1A	-0.2284(8)	0.0884(2)	0.3204(2)	3.86
C2A	-0.0757(9)	0.1343(2)	0.3436(2)	4.03
C3A	0.1256(8)	0.1071(2)	0.3724(2)	4.30
C4A	0.1063(9)	0.0453(2)	0.3639(2)	4.43
C5A	-0.1096(9)	0.0339(2)	0.3303(2)	4.05
C6A	0.1141(8)	0.1559(2)	0.1638(2)	3.18
C7A	0.3290(7)	0.1247(2)	0.1752(2)	3.24
C8A	0.3190(7)	0.0616(2)	0.1656(2)	3.21
C9A	0.0977(7)	0.0385(2)	0.1468(2)	3.18
C10A	-0.0552(7)	0.0730(2)	0.0955(2)	3.03
C11A	-0.2022(8)	0.0482(2)	0.0425(2)	3.90
C12A	-0.3418(9)	0.0864(3)	0.0003(2)	5.02
C13A	-0.3320(8)	0.1478(3)	0.0095(2)	4.99
C14A	-0.1838(8)	0.1732(2)	0.0616(2)	4.16
C15A	-0.0450(7)	0.1360(2)	0.1049(2)	3.05
Rh2	0.41301(5)	0.64217(7)	0.86997(1)	2.60
C1B	0.3830(9)	0.6661(2)	0.9915(2)	4.32
C2B	0.6048(10)	0.6837(3)	0.9622(2)	4.99
C3B	0.7235(8)	0.6311(3)	0.9399(2)	4.83
C4B	0.5732(9)	0.5823(2)	0.9523(2)	4.08
C5B	0.3684(8)	0.6039(2)	0.9868(2)	3.94
G6B	0.4068(7)	0.5938(2)	0.7666(2)	3.27
C7B	0.1817(8)	0.6163(2)	0.7854(2)	3.41
C8B	0.1670(7)	0.6794(2)	0.7954(2)	3.65
C9B	0.3816(8)	0.7110(2)	0.7847(2)	3.48
C10B	0.5400(7)	0.6919(2)	0.7249(2)	3.15
C11B	0.6700(9)	0.7295(2)	0.6798(2)	4.63
C12B	0.8190(9)	0.7049(3)	0.6275(2)	5.42
C13B	0.8363(9)	0.6430(3)	0.6185(2)	5.50
C14B	0.7019(8)	0.6047(2)	0.6625(2)	4.03
C15B	0.5558(7)	0.6289(2)	0.7157(2)	3.05

2–6 sowie in Abbn. 1 und 2 zusammengestellt [10*]. Bei **4** handelt es sich um den ersten strukturanalytisch charakterisierten η^4 -Anthracenkomplex.

Die Metallatome sind in beiden Molekülen durch Cyclopentadienyl und den η^4 -gebundenen Teil des Arens sandwichartig koordiniert. Der Cp-Ring bildet mit der η^4 -Arenebene in **1** einen Winkel von 12.1° (Molekül A) bzw. 11.7° (Molekül B), bei **4** beträgt er 6.7°. Die Bindungslängen und -winkel innerhalb der planaren Cp-Ringe liegen bei allen Strukturen im erwarteten Bereich. Der bereits aus den NMR-Spektren gefolgerte typische Metall- η^4 -Dien-Charakter der Rh-Aren-Wechselwirkung wird durch die Strukturanalysen vollauf bestätigt. Wie bei der Mehrzahl von Dienkomplexen später Übergangsmetalle beobachtet, resultiert für die Bindungslängen C6–C9 im koordinierten Anteil die gewohnte Abfolge lang-kurz-lang. Ebenso charakteristisch sind die größeren Abstände des Zentralmetalls von C6 und C9 im Vergleich zu denen von

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

C7 und C8. Der Einfachbindungscharakter der C9–C10- und C6–C15- bzw. C6–C19-Bindungen äußert sich in einer deutlichen Aufweitung der Abstände. Die C–C-Bindungen in den nichtkoordinierten Arenringen sind Bestandteil der delokalisierten π -Systeme und entsprechen in ihren Längen denen der freien Liganden.

Besonders hervorzuheben ist die Faltung der Arenliganden entlang der Achse C6–C9. Die betreffenden Faltungswinkel betragen 34.8° (1A) bzw. 36.1° (1B) und 35.4° (4). Sie sind im Falle von 1 kleiner als die Literaturwerte anderer η^4 -Naphthalinkomplexe, die sich zwischen 37° und 43° bewegen; lediglich die verbrückte Naphthalinverbindung $[(i-C_3H_7)_2P(CH_2)_3P(i-C_3H_7)_2]CoH(\eta^4:\eta^6-C_{10}H_8)VCp$ weist einen noch kleineren Faltungswinkel von 32° auf [11]. Die Atome C6, C9 und C10–C15 von 1 liegen praktisch in einer Ebene. Eine solche bilden auch die C-Atome der beiden nichtkoordinierten Sechsringe in 4; sie ist gegen die Ebene C6–C9–C10–C19 lediglich um 2.6° geneigt.

4. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten müssen unter Schutzgas durchgeführt werden. Die Bestrahlungen erfolgten in einer Fallfilm-Apparatur unter Verwendung einer Hg-Hochdrucklampe (TQ 150, Heraeus Instruments).

TABELLE 4. Atomparameter von 4

Atom	x	y	z	B_{eq}
Rh	0.59449(9)	0.32184(2)	0.50250(5)	2.84
C1	0.6589(24)	0.4201(6)	0.4525(16)	2.68
C2	0.6215(32)	0.3854(8)	0.3385(16)	3.99
C3	0.3874(38)	0.3631(8)	0.3286(19)	4.90
C4	0.3130(33)	0.3816(8)	0.4440(21)	5.07
C5	0.4668(33)	0.4164(7)	0.5189(15)	3.37
C6	0.8307(10)	0.2497(3)	0.4816(6)	3.03
C7	0.8787(11)	0.2777(3)	0.6078(6)	3.18
C8	0.7019(11)	0.2764(3)	0.6804(6)	3.05
C9	0.4942(11)	0.2486(3)	0.6166(5)	2.81
C10	0.5073(11)	0.1946(3)	0.5348(5)	2.45
C11	0.3601(11)	0.1490(3)	0.5226(5)	2.63
C12	0.3795(10)	0.0996(3)	0.4395(5)	2.67
C13	0.2276(12)	0.0515(3)	0.4242(7)	3.59
C14	0.2569(15)	0.0059(3)	0.3448(8)	4.27
C15	0.4372(15)	0.0050(3)	0.2773(7)	4.27
C16	0.5914(13)	0.0505(3)	0.2893(6)	3.38
C17	0.5659(10)	0.0994(2)	0.3701(5)	2.53
C18	0.7204(11)	0.1490(3)	0.3849(6)	2.72
C19	0.6919(10)	0.1956(2)	0.4639(5)	2.40
C1A	0.2756(21)	0.3585(5)	0.3698(12)	1.74
C2A	0.3218(27)	0.3914(6)	0.4946(16)	2.83
C3A	0.5482(41)	0.4214(7)	0.4990(20)	4.55
C4A	0.6311(35)	0.4022(9)	0.3851(22)	5.33
C5A	0.4730(31)	0.3629(6)	0.3055(13)	2.57

TABELLE 5. Wichtige Bindungsabstände [pm] in 1 und 4

	1 (Molekül A)	1 (Molekül B)	4
Rh1–C1	221.0(4)	227.9(4)	232.4(12)
Rh1–C2	219.1(4)	220.1(4)	225.4(15)
Rh1–C3	228.1(4)	219.6(4)	219.5(18)
Rh1–C4	228.7(4)	219.6(4)	215.3(18)
Rh1–C5	220.1(4)	230.1(4)	228.2(15)
Rh1–C6	216.5(4)	216.2(4)	219.2(6)
Rh1–C7	210.5(4)	210.4(4)	209.2(6)
Rh1–C8	211.6(4)	211.8(4)	210.3(6)
Rh1–C9	217.1(4)	217.7(4)	218.0(6)
C1–C2	140.0(6)	143.2(7)	140.2(21)
C2–C3	139.9(6)	140.5(7)	147.3(26)
C3–C4	137.6(7)	139.8(7)	141.6(25)
C4–C5	139.9(6)	141.3(6)	134.1(25)
C5–C1	139.4(6)	137.7(6)	144.9(23)
C6–C7	142.3(6)	142.3(6)	143.3(8)
C7–C8	140.2(5)	140.6(6)	140.8(8)
C8–C9	140.7(5)	142.6(6)	143.7(8)
C9–C10	148.7(5)	147.8(5)	149.5(8)
C10–C11	139.0(5)	138.3(5)	134.4(8)
C11–C12	138.9(6)	138.9(7)	142.6(8)
C12–C13	136.7(7)	137.8(7)	140.5(8)
C13–C14	138.7(6)	139.6(6)	135.0(10)
C14–C15	138.6(5)	138.7(5)	139.2(11)
C15–C6	147.1(5)	147.8(5)	
C15–C10	140.2(5)	140.4(5)	
C12–C17			143.6(8)
C15–C16			136.9(10)
C16–C17			141.1(8)
C17–C18			143.9(8)
C18–C19			136.3(8)
C10–C19			143.7(7)
C19–C6			146.6(8)

4.1. η^5 -Cyclopentadienyl- η^4 -naphthalinrhodium (1), Tris(η^5 -cyclopentadienylrhodium)- μ - η^4 : η^3 : η^3 -naphthalin (2) und Tetrakis(η^5 -cyclopentadienylrhodium)- μ - η^4 : η^2 : η^2 : η^2 -naphthalin (3)

458 mg (2.04 mmol) $CpRh(C_2H_4)_2$ und 1 g Naphthalin werden in 150 ml Hexan 2 h bestrahlt. Die eingeeengte Reaktionslösung wird anschließend über eine 8 cm hohe Schicht Al_2O_3 (neutral, 5% H_2O) filtriert. In der rotorangen Hexanphase befindet sich neben den Edukten der Komplex 1. Die Edukte werden durch Sublimation im Hochvakuum bei $60^\circ C$ entfernt. Es hinterbleiben 120 mg (0.41 mmol; 20%) dunkelrotes, kristallines 1, Fp. $97^\circ C$ (Zers.). Gef.: C, 61.17; H, 4.60; Mol.-Masse (MS), 296. $C_{15}H_{13}Rh$ ber.: C, 60.83; H, 4.42%; Mol.-Masse, 296.17.

Durch Eluieren der Al_2O_3 -Schicht mit Ether erhält man eine grüne Lösung von 2 und 3. Diese mehrkernigen Komplexe (Gesamtausbeute ca. 1%) können aufgrund ihrer Instabilität nicht chromatographisch getrennt werden; es ist jedoch möglich, aus dem nach Abziehen des Solvens verbleibenden dunkelgrünen,

TABELLE 6. Wichtige Bindungswinkel [°] in 1 und 4

	1 (Molekül A)	1 (Molekül B)	4
C1-C2-C3	108.4(4)	108.2(5)	104.4(14)
C2-C3-C4	108.5(4)	107.0(4)	106.6(16)
C3-C4-C5	107.3(4)	108.8(4)	111.9(19)
C4-C5-C1	109.3(4)	108.3(4)	106.1(14)
C5-C1-C2	106.3(4)	107.6(4)	110.7(12)
C6-C7-C8	115.2(4)	115.6(4)	116.0(6)
C7-C8-C9	115.3(4)	114.5(4)	115.7(6)
C8-C9-C10	119.6(3)	119.4(3)	118.9(6)
C9-C10-C15	114.1(3)	114.1(3)	
C10-C15-C6	114.1(3)	114.1(3)	
C15-C6-C7	119.7(3)	119.4(4)	
C9-C10-C19			113.9(6)
C10-C19-C6			114.8(6)
C19-C6-C7			119.5(6)
C10-C11-C12	119.4(4)	120.2(5)	121.9(6)
C11-C12-C13	120.6(5)	120.8(5)	123.2(6)
C12-C13-C14	120.6(5)	119.5(5)	120.2(7)
C13-C14-C15	119.7(5)	120.0(4)	121.3(8)
C14-C15-C10	119.7(4)	120.2(4)	
C15-C10-C11	119.9(4)	119.3(4)	
C9-C10-C11	126.0(4)	126.6(4)	125.0(6)
C6-C15-C14	126.1(4)	125.7(4)	
C18-C19-C6			125.8(6)
C10-C19-C18			119.4(6)
C19-C10-C11			121.1(6)
C14-C15-C16			121.1(7)
C15-C16-C17			119.6(7)
C16-C17-C18			122.1(6)
C17-C18-C19			120.8(6)
C12-C17-C16			118.8(6)
C12-C17-C18			119.1(5)
C17-C12-C11			117.7(5)
C17-C12-C13			119.1(6)

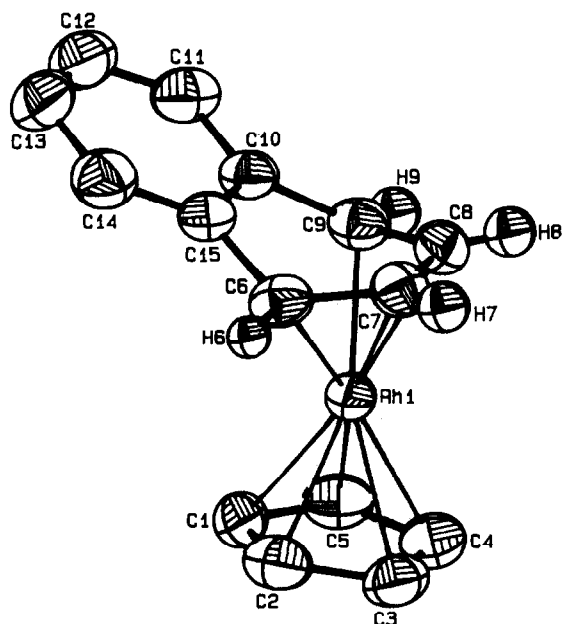


Abb. 1. ORTEP-Ansicht des Moleküls 1.

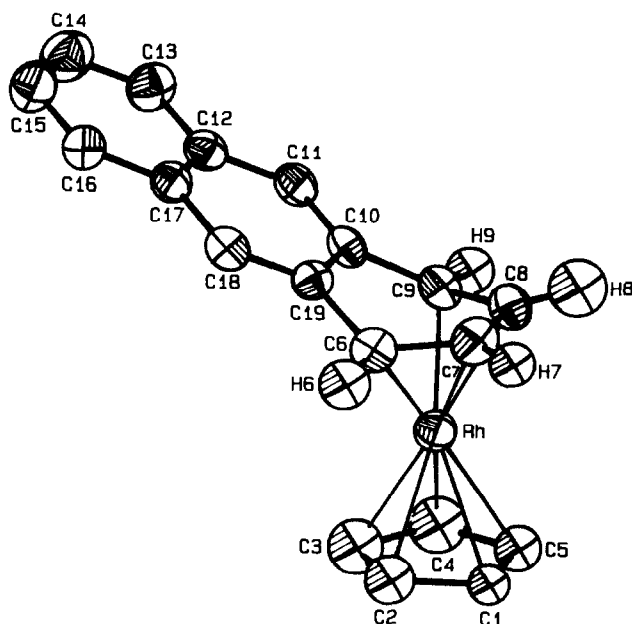


Abb. 2. ORTEP-Ansicht des Moleküls 4.

festen Rückstand 2 durch Eluieren mit Ether bevorzugt zu extrahieren und dadurch anzureichern.

4.2. η^4 -Anthracen- η^5 -cyclopentadienylrhodium (4)

200 mg (0.89 mmol) $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ werden zusammen mit 400 mg (2.24 mmol) Anthracen in 150 ml Hexan bei 5°C 4 h bestrahlt. Das rotorange Produktgemisch wird an saurem Al_2O_3 (5% H_2O) chromatographiert. Mit Hexan eluiert man zunächst eine gelbe Zone, die die Edukte enthält. Es folgt eine blaue Fraktion, deren Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte. Mit Ether eluiert man eine orange Zone von 4, das noch mit Anthracen verunreinigt ist. Dieses wird durch Sublimation im Hochvakuum bei 80°C entfernt. Man erhält 123 mg (0.36 mmol; 40%) rotoranges, kristallines 4, Fp. 165°C (Zers.). Gef.: C, 66.10; H, 4.46; Mol.-Masse (MS), 346. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Rh}$ ber.: C, 65.91; H, 4.37%; Mol.-Masse, 346.23.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung, der Firma Degussa AG für wertvolle Sachspenden.

Literatur

- 1 W.E. Silverthorn, *Adv. Organomet. Chem.*, 13 (1975) 47.
- 2 R.G. Gastinger und K.J. Klabunde, *Transition Met. Chem.*, 4 (1979) 1.

- 3 E.L. Muetterties, J.R. Blecke, E.J. Wucherer und T.A. Albright, *Chem. Rev.*, 82 (1982) 499.
- 4 H. Wadepohl, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 247.
- 5 J. Müller, P. Escarpa Gaede und K. Qiao, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1809; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1697.
- 6 K. Jonas, E. Deffense und D. Habermann, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 716; *Angew. Chem., Suppl.*, (1983) 1005.
- 7 D.M. Haddleton und R.N. Perutz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1372.
- 8 T.W. Bell, M. Helliwell, M.G. Partridge und R.N. Perutz, *Organometallics*, 11 (1992) 1911.
- 9 R. Cramer, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 722.
- 10 *Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57770 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 11 K. Jonas, *J. Organomet. Chem.*, 400 (1990) 165; dort weitere Zitate.