

Preliminary communication

UEBERGANGSMETALL–METHYLEN-KOMPLEXE

**XII*. ZUR REVERSIBLEN PROTONIERUNG EINER
 ELEKTRONENREICHEN METALL–METALL-BINDUNG**

WOLFGANG A. HERRMANN*, JOHANN PLANK und DORIS RIEDEL

*Institut für Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31, D-8400 Regensburg 1
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 22. Februar 1980)

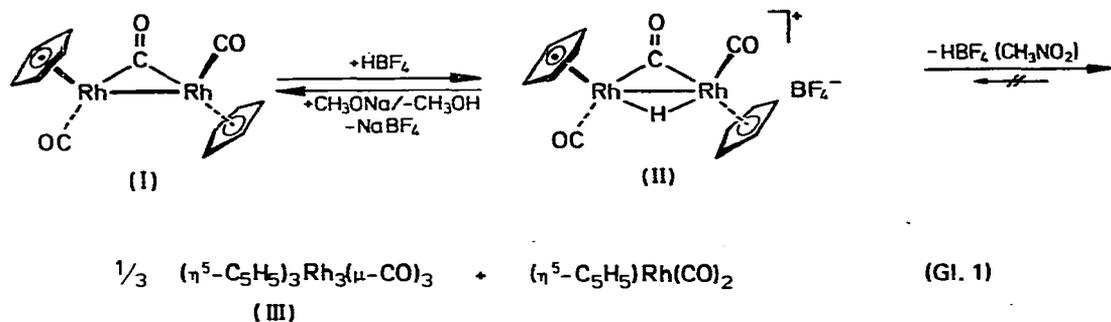
Summary

The dinuclear cationic μ -hydridorhodium complex $[(\mu\text{-CO})(\mu\text{-H})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-Rh}(\text{CO})\}_2]\text{BF}_4$ has been synthesized in quantitative yield by metal–metal bond protonation of the parent carbonyl compound $(\mu\text{-CO})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$ with HBF_4 /diethyl ether; the complex is characterized by conductivity measurements and IR, ^1H NMR and $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}$ NMR spectroscopy; rapid deprotonation is effected by sodium methoxide. The C_{3v} -isomer of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Rh}_3(\text{CO})_3$ is isolated in 92% yield from reaction of the parent compound with $\text{HBF}_4/\text{H}_2\text{O}$ in tetrahydrofuran.

Bei unseren präparativen und mechanistischen Untersuchungen über säureinduzierte Reaktionen von μ -Methylen-Übergangsmetall-Komplexen konnten wir kürzlich die Rhodium-Verbindung $\mu\text{-CH}_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$ [2,3] nahezu quantitativ in das thermisch sehr stabile, röntgenstrukturanalytisch gesicherte Methylen-Clusterkation $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-CH})(\mu\text{-CO})_2]^+$ überführen und nachweisen, dass für dessen Bildung isolierbare Primärstufen tautomerer Hydrido(methylen)-Spezies verantwortlich sind [1]. In diesem Zusammenhang ist uns jetzt auch die Protonierung der strukturell chemisch [2–4] wie auch elektronisch [5] mit dem $\mu\text{-CH}_2$ -Komplex äquivalenten Carbonyl-Verbindung $\mu\text{-CO}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$ (I) [3,6] gelungen.

Einwirkung von HBF_4 auf Lösungen von I in Diethylether bei -30°C führt nach Gl. 1 in momentan und quantitativ verlaufender Fällungsreaktion zu einem im festen Zustand unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss bei Temperaturen um -20°C mehrere Tage ohne Zersetzung haltbaren hellroten, in feinpulvriger Form dunkelgelben Komplex II, der durch basische Lösungsmittel (DMF,

*XI. Mitt. siehe Ref. 1.



DMSO, HMPT, Acetonitril, THF) langsam, bei der Umsetzung mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{ONa}$ schlagartig in die Ausgangsverbindung I zurückgeführt wird. Während sich das diamagnetische Protonierungsprodukt II aufgrund seiner Bildungsweise, der Elementaranalysen (C, H, B, F, Rh) und der Äquivalentleitfähigkeit (Λ $85 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$; -9°C ; CH_3NO_2 ; c $2.7 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$) als 1/1-Elektrolyt der Zusammensetzung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\text{CO})_3(\text{H})]^+\text{BF}_4^-$ ausweist, folgt die Konstitution schlüssig aus den IR-, ^1H -NMR- sowie $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR-Spektren: 1. Die Infrarot-Spektren von II sind im $\nu(\text{CO})$ -Bereich ($1800\text{---}2100 \text{ cm}^{-1}$) gegenüber den Spektren der Stammverbindung I kaum verändert und weisen starke Banden annähernd gleicher Intensität für terminale und brückengebundene Carbonyl-Liganden auf (1970 st-sst , 1818 st-sst (KBr)). Valenzschwingungsbanden des BF_4^- -Anions treten im hierfür typischen Bereich von $1150\text{---}1050 \text{ cm}^{-1}$ (KBr) auf.

2. In den ^1H -NMR-Spektren (90 MHz; CD_3NO_2 ; -20°C) erscheinen die magnetisch äquivalenten Protonensätze der zentrisch gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden mit einem Pseudosingulett bei τ 3.93 ($^2J(\text{Rh}, \text{C}_5\text{H}_5) < 0.3 \text{ Hz}$; 10H),

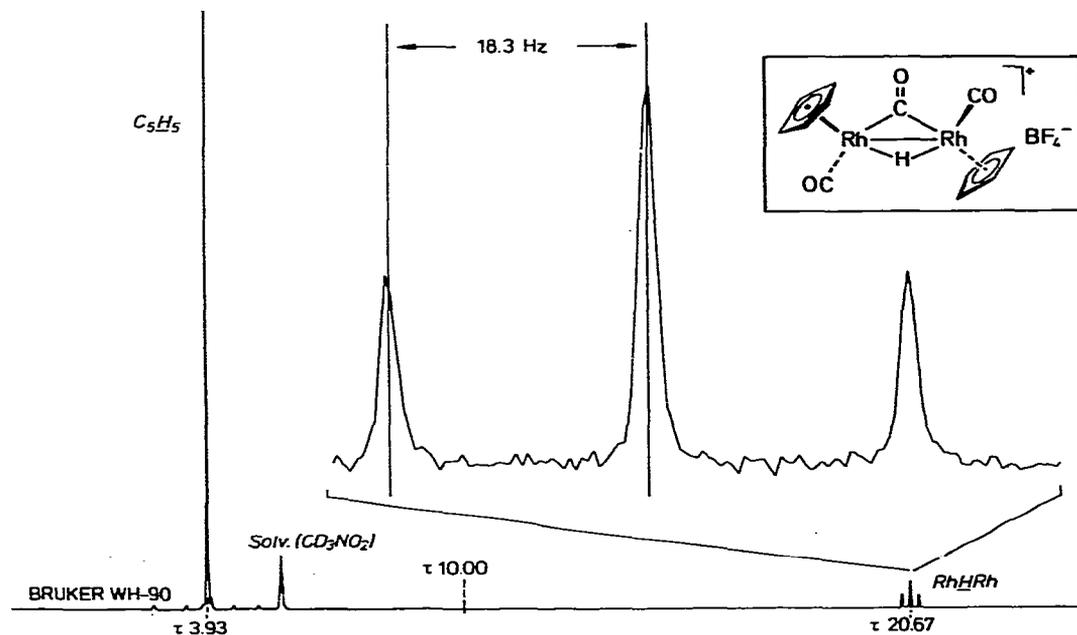


Fig. 1.

das infolge des kationischen Charakters des Komplexes II gegenüber der Neutralverbindung I erwartungsgemäss nach tieferem Feld verschoben ist (I: $\tau(\text{C}_5\text{H}_5)$ 4.41 (CD_3NO_2); vgl. auch Ref. 7). Ein Hochfeld-Signal erbringt aufgrund seiner chemischen Verschiebung (τ 20.67), der Intensität (1H), der Multiplizität (symmetrisches Triplett) sowie der Kopplungskonstante ($^1J(\text{Rh},\text{H})$ 18.3 Hz) den eindeutigen Beweis für das Vorliegen eines brückengebundenen Hydrid-Liganden (Fig. 1).

3. Das bei -20°C aufgenommene $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR-Spektrum (^{13}CO -Anreicherung, Gesamtmarkierungsgrad 46%; CD_3NO_2) weist bei -20°C ein Signal bei δ 95.90 für die C_5H_5 -Gruppen auf. Das sehr breite Resonanzsignal im Carbonyl-Bereich ($\Delta\nu_{1/2} \approx 108$ Hz; -20°C) erscheint bei 29°C als symmetrisches Triplett (δ 195.00; $^1J(\text{Rh},\text{CO})$ 37 Hz) und beweist somit eine bei dieser Temperatur auf der NMR-Zeitskala rasche Äquilibrierung der drei Carbonyl-Liganden. Dieser Prozess ist auch für den Neutralkomplex I nachgewiesen [8].

Während II in Nitromethan-Lösung bei -20°C mehrere Stunden ohne ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisbare Veränderung haltbar ist, schlägt die ursprünglich dunkelrote Lösungsfarbe bei Raumtemperatur allmählich nach tiefgrün um. Hierbei bildet sich unter partieller Deprotonierung ein Gemisch aus ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)- $\text{Rh}(\text{CO})_2$ und dem vollständig carbonyl-verbrückten C_{30} -Isomer der bekannten [9–11] Rhodium-Verbindung ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $_3\text{Rh}_3(\text{CO})_3$ (III); beide Komponenten wurden durch Säulenchromatographie voneinander getrennt.

Unter Überschreitung der kationischen Hydrid-Stufe II bildet sich III unmittelbar in kristalliner Form (Ausb. 92%; Gl. 1) bei der Einwirkung von $\text{HBF}_4/\text{H}_2\text{O}$ auf Tetrahydrofuran-Lösungen von I. Der hier beschriebene Aufbau der Carbonylcluster-Verbindung III entspricht prinzipiell der Bildung des mit III isoelektronischen μ_3 -Methylidin-Kations $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-CH})(\mu\text{-CO})_2]^+$ [1]. Voraussetzung für den spontanen Ablauf der Fragmentierung der zweikernigen Rhodium-Verbindung I ist die säure-induzierte Aktivierung der Metall–Metall-Bindung, die sich als präparative Alternative zur Photoaktivierung derartiger Systeme anbietet.

Arbeitsvorschriften

μ -Carbonyl- μ -hydrido-bis[{carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)rhodium}](Rh–Rh)]-Tetrafluoroborat (II). Unter strengem Ausschluss von H_2O und O_2 wird eine auf ca. -30°C gekühlte Lösung von 300 mg (0.71 mmol) I in 10 ml Diethylether langsam mit 10 Tropfen (ca. 0.4 ml) einer 54%igen Lösung von HBF_4 im gleichen Lösungsmittel versetzt. Nach wenigen Sekunden tritt ein hellroter, flockiger Niederschlag auf, der sofort über eine auf -20°C gekühlte D3-Fritte von der nahezu farblosen Lösung abfiltriert, mehrmals mit 5 ml Ether und Pentan (-30°C) gewaschen und dann im Hochvakuum (-20°C , 15 h) getrocknet wird. Ausb. 355 mg (98%). Elementaranalyse: Gef.: C, 30.77; H, 2.44; B, 2.48; F, 15.27; Rh, 40.75. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BF}_4\text{O}_3\text{Rh}_2$ (507.8) ber.: C, 30.75; H, 2.18; B, 2.13; F, 14.96; Rh, 40.53%. Zers. ab ca. 40°C (Dunkelfärbung).

Einwirkung von NaOCH_3 (20 mg in 3 ml CH_3OH) auf eine Suspension von 30 mg (0.06 mmol) II ergibt unter augenblicklicher Auflösung und Rotfärbung der Lösung quantitativ die Ausgangsverbindung I (Charakterisierung: IR, MS).

Die Reaktion I \rightarrow III erfolgt entweder über den vorher in Substanz isolierten Komplex II, der sich in CH_3NO_2 -Lösung bei $+25^\circ\text{C}$ innerhalb von 24 h zu 65% in III umwandelt oder einfacher direkt aus I: Hierzu löst man 396 mg (0.94 mmol) I in 10 ml THF, setzt 1.0 ml einer 48%igen Lösung von HBF_4 in H_2O zu (Überschuss) und lässt unter Lichtausschluss 3 d ruhig stehen. Hierbei kristallisiert unter Vertiefung der Lösungsfarbe von rot nach braungrün der Dreikern-Komplex III in faserigen grünen Nadeln, deren Identität durch C,H-Analyse sowie Spektrenvergleich (IR, $^1\text{H-NMR}$) mit einer authentischen Probe [9,12] sichergestellt wurde (Ausb. 170 mg (92%)). $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2$ wurde nach Umkondensation (10^{-3} Torr/ 45°C) massenspektroskopisch und IR-spektroskopisch identifiziert.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Hoechst AG und der Degussa Hanau für die grosszügige Förderung dieser Arbeit durch Sach- und Personalmittel.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, J. Plank, M.L. Ziegler und E. Guggolz, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 W.A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard und I. Bernal, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 342; *Angew. Chem.*, internat. Edit. Engl., 16 (1977) 334.
- 3 W.A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard und I. Bernal, *J. Organometal. Chem.*, 140 (1977) 73; Neutronenbeugungsanalyse: T.F. Koetzle, F. Takusagawa, A. Fumagalli und W.A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- 4 O.S. Mills und J.P. Nice, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 337.
- 5 P. Hofmann, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 591; *Angew. Chem.*, internat. Edit. Engl., 18 (1979) 554.
- 6 Synthese: E.O. Fischer und K. Bittler, *Z. Naturforsch.*, B16 (1961) 225; R.J. Lawson und J.R. Shapley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 7433.
- 7 R.J. Lawson und J.R. Shapley, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2963.
- 8 J. Evans, B.F.G. Johnson, J. Lewis und J.R. Norton, *JCS Chem. Commun.*, (1973) 79; J. Evans, B.F.G. Johnson, J. Lewis, T.W. Matheson und J.R. Norton, *JCS Dalton*, (1978) 626.
- 9 O.S. Mills und E.F. Paulus, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 331.
- 10 O.S. Mills und E.F. Paulus, *J. Chem. Commun.*, (1966) 815.
- 11 E.F. Paulus, *Acta Crystallogr.*, B25 (1969) 2206.
- 12 R.J. Lawson und J.R. Shapley, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 772.