

Journal of Organometallic Chemistry, 233 (1982) 365—371
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

UNSYMMETRISCHE (Rh—Rh)-ZWEIKERNKOMPLEXE MIT 34 VALENZ-ELEKTRONEN: SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON $C_5Me_5(L)Rh(\mu-CO)_2RhC_5Me_5$

H. WERNER* und B. KLINGERT

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 5. Februar 1982)

Summary

$[C_5Me_5Rh(\mu-CO)]_2$ reacts with phosphines (PMe_2H , PMe_3) and trimethylphosphite to give the binuclear complexes $C_5Me_5(L)Rh(\mu-CO)_2RhC_5Me_5$ which have been characterised by elemental analyses, mass spectra, 1H and ^{31}P NMR data. They are surprisingly inert toward an excess of L and do not react to give the mononuclear compounds $C_5Me_5Rh(CO)L$. These are obtained in good yields from $C_5Me_5Rh(CO)_2$ and L where L is PMe_2H , $P(OMe)_3$, PEt_3 , $P(OEt)_3$ and PMe_2Ph .

Zusammenfassung

$[C_5Me_5Rh(\mu-CO)]_2$ (I) reagiert mit Phosphinen (PMe_2H , PMe_3) und Trimethylphosphit unter Bildung der zweikernigen Komplexe $C_5Me_5(L)Rh(\mu-CO)_2RhC_5Me_5$ (IV—VI), die durch Elementaranalysen, Massenspektren, 1H - und ^{31}P -NMR-Daten charakterisiert wurden. Sie sind erstaunlich inert gegenüber einem Überschuss von L und reagieren nicht zu den einkernigen Verbindungen $C_5Me_5Rh(CO)L$. Diese werden in guten Ausbeuten aus $C_5Me_5Rh(CO)_2$ und L erhalten, wobei $L = PMe_2H$, $P(OMe)_3$, PEt_3 , $P(OEt)_3$ und PMe_2Ph ist.

Einführung

Bei Versuchen zur Synthese von Cyclopentadienylcobalt-Verbindungen des Typs $C_5H_5Co(PMe_2H)L$ ($L = PMe_2H$; PMe_3 etc.) isolierten wir kürzlich den Zweikernkomplex $[C_5H_5Co(\mu-PMe_2)]_2$, der nucleophil ist [1]. Er reagiert nicht nur mit Brönsted-Säuren wie z.B. CF_3COOH zu Salzen des Kations $[C_5H_5Co(\mu-H)(\mu-PMe_2)_2CoC_5H_5]^+$ (das eine symmetrische gewinkelte Co—H—Co-Brücke enthält [1,2]) sondern auch mit Schwefel, Selen und Tellur sowie mit SO_2 zu den Neutralverbindungen $[C_5H_5Co(\mu-X)(\mu-PMe_2)_2CoC_5H_5]$ ($X = S, Se, Te, SO_2$) [3].

Die Darstellung des zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ analogen zweikernigen Rhodiumkomplexes $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ gelang zunächst nicht [4]. Ein von uns als aussichtsreich erachteter Syntheseweg sah vor, zuerst durch Reaktion von $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$ (I) und P_2Me_4 den Zweikernkomplex $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})\text{Rh}]_2(\mu\text{-P}_2\text{Me}_4)$ (II) darzustellen und aus diesem durch Thermolyse oder Photolyse die Bis(dimethylphosphido)-Verbindung $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ (III) zu erhalten. Während der erste Schritt, die Darstellung von II, problemlos verläuft [5], führt die beabsichtigte Weiterreaktion von II zu III nicht zum Ziel. Die Verbindung II ist unter den gewählten Bedingungen offensichtlich zu stabil, was im übrigen auch für den entsprechenden Cobaltkomplex $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{Co}]_2(\mu\text{-P}_2\text{Me}_4)$ gilt [6].

Neben II schien uns auch der Dimethylphosphin-Komplex $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{PMe}_2\text{H}$ eine geeignete Ausgangsverbindung für die Synthese von III zu sein. Wir nahmen an, dass I mit PMe_2H ebenso wie mit P_2Me_4 unter Aufspaltung der CO-Brücken reagiert und dabei $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{PMe}_2\text{H}$ entsteht. Dies trifft jedoch nicht zu. Wir berichten nachfolgend über den unerwarteten Verlauf der Reaktionen von I mit PMe_2H , PMe_3 und $\text{P}(\text{OMe})_3$ sowie über die Synthese der ein-kernigen Pentamethylcyclopentadienylrhodium-Komplexe $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{L}$ ($\text{L} = \text{PMe}_2\text{H}$, PMe_2Ph , PEt_3 , $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OEt})_3$).

Resultate

Im Gegensatz zu der Reaktion von $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$ (I) mit P_2Me_4 (Gl. 1) bleibt bei der Umsetzung von I mit Dimethylphosphin das $\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}$ -Fragment überraschenderweise erhalten. Es bildet sich unter Addition eines Moleküls PMe_2H an ein Rhodiumatom der unsymmetrische Zweikernkomplex $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{PMe}_2\text{H})\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2\text{RhC}_5\text{Me}_5$ (IV). Trimethylphosphin und Trimethylphosphit reagieren analog. Die Zusammensetzung der Verbindungen IV–VI ist durch Elementaranalysen und Massenspektren gesichert.

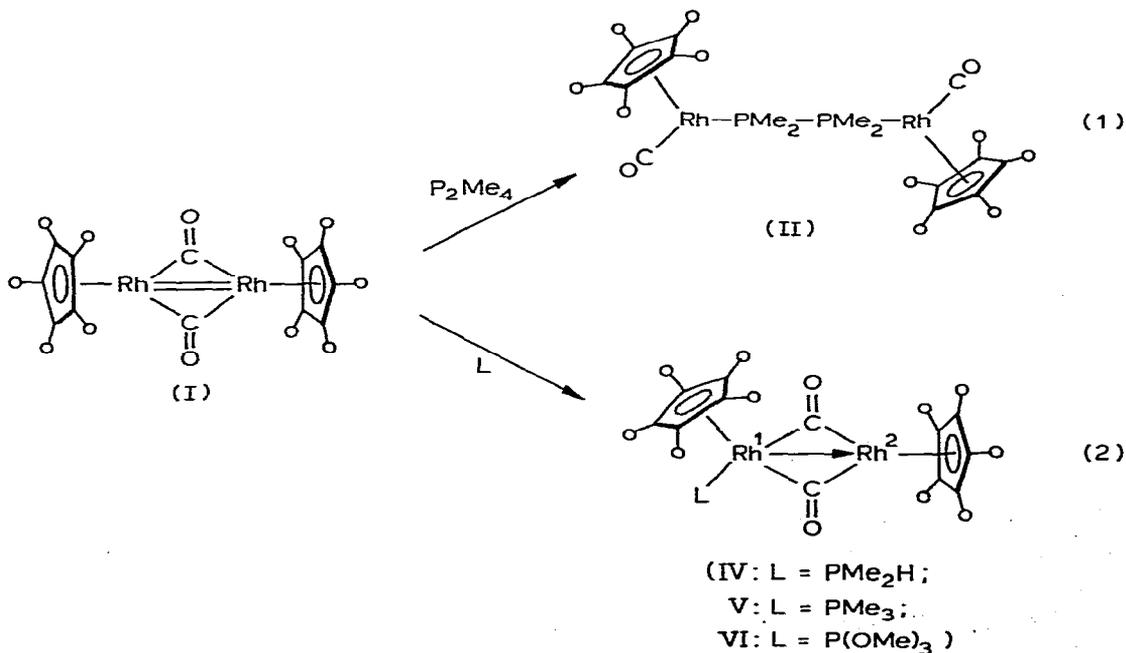


TABELLE 1
¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE IV-VI UND X, XII-XV, IN C₆H₆

Komplex	δ (C ₅ MegRh ¹) (ppm)	J(PH) (Hz)	J(RhH) (Hz)	δ (C ₅ MegRh ²) (ppm)	J(PH) (Hz)	δ (L) (ppm)	J(PH) (Hz)	J(RhH) (Hz)
IV	1.83(d)	3.2		2.33(s)		0.90(dcd) ^a	10.5	1.0
V	1.85(dd)	2.5	0.5	2.30(dd) ^b	0.95	0.90(dd)	9.6	1.1
VI	1.93(dd)	4.1	0.6	2.23(d)	0.90	3.53(d)	11.1	
X	2.10(dd)	2.6	0.5			1.20(ddd) ^a	9.8	1.6
XII	2.15(dd)	3.0	0.5			3.55(d)	12.5	
XIII	2.13(dd)	1.7	0.5			0.8-1.7(m)		
XIV	2.20(dd)	3.0	0.5			4.13(dq) ^c [CH ₂] 1.26(t) ^c [CH ₃]	8.6	
XV ^d	1.86(dd)	2.1	0.5			1.40(dd) [CH ₃] 7.20(m) [C ₆ H ₅] 7.60(m)	8.6	1.6

^a Signal der PCH₃-Protonen von PMe₂H, J(HH) 5.8 Hz; das Signal des P/H-Protons verschwindet im Untergrundrauschen. ^b J(RhH) 0.35 Hz. ^c J(HH) 7.0 Hz. ^d In Benzol-d₆.

TABELLE 2

³¹P-NMR- UND IR-DATEN DER KOMPLEXE IV—VI UND X, XII—XV

Komplex	³¹ P-NMR ^a δ(P) (ppm)	J(PRh ¹) (Hz)	J(PRh ²) (Hz)	IR ^b ν(CO) (cm ⁻¹)
IV	-18.34(dd)	189.1	7.4	1785, 1736
V	1.29(dd)	183.1	6.0	1789, 1748
VI	130.96(dd)	288.8	3.0	1793, 1751
X	-25.94(d)	193.5		1927
XII	154.73(d)	300.7		1972, 1953
XIII	36.58(d)	189.1		1920
XIV	147.77(d)	296.2		1969, 1946
XV	11.29(d)	195.0		1938

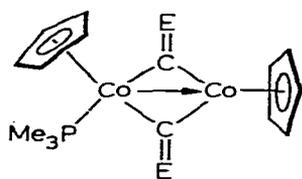
^a In Benzol-d₆; 85% H₃PO₄ ext. ^b Spektren von IV und VI in KBr, sonst in Hexan.

Die spektroskopischen Eigenschaften von IV—VI stehen in Einklang mit dem in Gl. 2 angegebenen Strukturvorschlag. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen neben den Signalen für L zwei getrennte, jedoch intensitätsgleiche Signale für die CH₃-Protonen der beiden unterschiedlichen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden (Tab. 1). Da sich das ¹H-NMR-Spektrum von V beim Erwärmen auf 75°C (in C₆H₆) nicht ändert, darf man annehmen, dass der Zweikernkomplex konfigurationsstabil ist und keine Wanderung der PMe₃-Gruppe von einem zum anderen Metallatom eintritt.

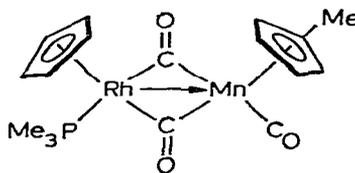
In den ³¹P-NMR-Spektren von IV—VI (Tab. 2) beobachtet man jeweils ein Dublett von Dubletts, das auf ³¹P—¹⁰³Rh-Kopplung mit den zwei verschiedenen Rhodiumatomen Rh¹ und Rh² (siehe Gl. 2) beruht. Charakteristisch in den IR-Spektren sind 2 bei relativ niedrigen Wellenzahlen erscheinende CO-Valenzschwingungen, die nahe dem Wert der ν(CO)-Bande von I (bei 1732 cm⁻¹) liegen.

In bezug auf die Interpretation der Bindungsverhältnisse in den Zweikernkomplexen IV—VI ist darauf hinzuweisen, dass bei Gleichverteilung der Bindungselektronen der CO-Gruppen auf beide Rhodiumatome und bei Vernachlässigung einer Metall—Metall-Wechselwirkung das Rhodiumatom Rh¹ 18 Elektronen und das Rhodiumatom Rh² 16 Elektronen in der Valenzschale besitzt. Rh² hätte somit eine Elektronenlücke, die durch eine Donorbindung von Rh¹ zu Rh² besetzt werden könnte. Völlig analoge Bindungsverhältnisse liegen in der kürzlich von uns synthetisierten und durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisierten Verbindung C₅H₅(PMe₃)Co(μ-CS)₂CoC₅H₅ (VII) [7] sowie in dem Heterometall-Zweikernkomplex C₅H₅(PMe₃)Rh(μ-CO)₂Mn(CO)C₅H₄Me (VIII) [8] vor; V und VIII unterscheiden sich durch den Austausch der elektronisch äquivalenten C₅Me₅Rh- und C₅H₄Me(CO)Mn-Gruppen. Die zu VII analoge Dicarbonylverbindung C₅H₅(PMe₃)Co(μ-CO)₂CoC₅H₅ (IX) haben kürzlich Hersh und Bergman als instabile Zwischenstufe bei der Reaktion von C₅H₅(μ-CO)CoCH₂C₆H₄CH₂Co(μ-CO)C₅H₅ mit PMe₃ beschrieben [9].

Die Zweikernkomplexe IV—VI reagieren überraschenderweise nicht mit einem Überschuss an L, selbst nicht bei längerem Erwärmen, zu den Verbindungen C₅Me₅Rh(CO)L (X—XII). Diese sind jedoch, wie wir bereits am Beispiel

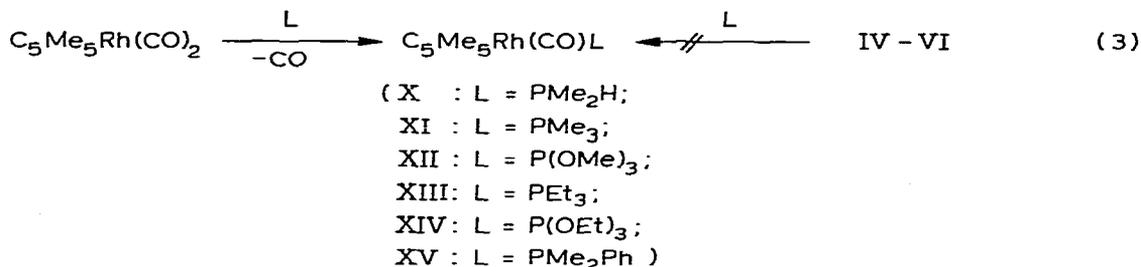


(VII) : E = S;
IX : E = O



(VIII)

von XI gezeigt haben [5], aus $C_5Me_5Rh(CO)_2$ [5,10] und L zugänglich (siehe Gl. 3). Die spektroskopischen Daten von X und XII sind mit denen der ebenfalls dargestellten Komplexe XIII–XV in Tab. 1 und 2 angegeben.



Im Gegensatz zu unserer ursprünglichen Erwartung ist X keine geeignete Ausgangssubstanz für die Synthese von $[C_5Me_5Rh(\mu-PMe_2)]_2$ (III). Wir haben diesen Lewis-basischen Komplex sowie die analoge Bis(diphenylphosphido)-verbrückte Verbindung inzwischen auf einem völlig anderen Wege, und zwar ausgehend von $C_5Me_5RhCl_2(PR_2H)$ (R = Me, Ph), synthetisiert [11].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luftabschluss mit gereinigtem Stickstoff als Inertgas durchgeführt. Die Phosphine PMe_2H [12], PMe_3 [13] und die Komplexe $[C_5Me_5Rh(\mu-CO)]_2$ [14], $C_5Me_5Rh(CO)_2$ [5] wurden nach Literaturangaben dargestellt.

Darstellung der Komplexe $C_5Me_5(L)Rh(\mu-CO)_2RhC_5Me_5$ (IV–VI)

Eine Lösung von 133 mg (0.25 mMol) $[C_5Me_5Rh(\mu-CO)]_2$ in 10 ml Benzol wird mit 1 mMol L (PMe_2H , PMe_3 oder $P(OMe)_3$) 5 Std. bei $60^\circ C$ gerührt. Es tritt eine Farbänderung von Dunkelblau nach Rotviolett ein. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand mit 20 ml Pentan extrahiert und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 5 ml eingengt und auf $-78^\circ C$ gekühlt. Es bilden sich blauschwarze Kristalle, die noch einmal aus Pentan umkristallisiert und im Vakuum getrocknet werden. Sie sind in fester Form wenig luftempfindlich, zersetzen sich jedoch in Lösung (auch unter N_2) im Verlauf mehrerer Tage. Ausbeute ca. 60%.

IV: Smp. $126^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 48.30; H, 6.16; Rh, 34.52. $C_{24}H_{37}O_2PRh_2$ ber.: C, 48.50; H, 6.27; Rh, 34.63%).

V: Smp. $190^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 49.91; H, 6.41; Rh, 33.60. $C_{25}H_{39}O_2PRh_2$ ber.: C, 49.36; H, 6.46; Rh, 33.83%).

VI: Smp. 164°C (Zers.). (Gef.: C, 45.92; H, 6.12; Rh, 31.11. $C_{25}H_{39}O_5PRh_2$ ber.: C, 45.75; H, 5.99; Rh, 31.36%).

Darstellung der Komplexe $C_5Me_5Rh(CO)L$ (X, XII–XV)

Eine Lösung von 294 mg (1.0 mmol) $C_5Me_5Rh(CO)_2$ in 5 ml Benzol wird mit 3 mmol L für L = PMe_2H 4 Std. bei 50°C, für L = PEt_3 , PMe_2Ph , $P(OMe)_3$ und $P(OEt)_3$ dagegen 15 Std. bei 80°C gerührt. Dabei ist eine langsame Gasentwicklung zu beobachten. Nach dem Abkühlen werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, dann wird der Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert. Die Lösung wird filtriert, das Filtrat auf ca. 5 ml eingeeengt und auf –78°C gekühlt. Es bilden sich orangerote Kristalle, die noch einmal aus Pentan umkristallisiert und im Vakuum getrocknet werden. Die Verbindungen X, XIII und XV sind luftempfindlich, die Verbindungen XII und XIV dagegen kurzzeitig an Luft stabil. Ausbeute 35% (für X), 91% (für XII), 70% (für XIII), 76% (für XIV) bzw. 91% (für XV).

X: Smp. 60°C (Zers.). (Gef.: C, 48.33; H, 6.73; Rh, 31.80. $C_{13}H_{22}OPRh$ ber.: C, 47.58; H, 6.76; Rh, 31.35%).

XII: Smp. 67°C (Zers.). (Gef.: C, 42.98; H, 6.24; Rh, 26.37. $C_{14}H_{24}O_4PRh$ ber.: C, 43.09, H, 6.20; Rh, 26.37%).

XIII: Smp. 52°C (Zers.). (Gef.: C, 52.93; H, 8.39; Rh, 26.87. $C_{17}H_{30}OPRh$ ber.: C, 53.13; H, 7.87; Rh, 26.78%).

XIV: Smp. 38°C (Zers.). (Gef.: C, 47.01; H, 6.77; Rh, 23.56. $C_{17}H_{30}O_4PRh$ ber.: C, 47.23; H, 6.99; Rh, 23.80%).

XV: Smp. 67°C (Zers.). (Gef.: C, 56.90; H, 6.87; Rh, 25.24. $C_{19}H_{26}OPRh$ ber.: C, 56.45; H, 6.48; Rh, 25.45%).

Massenspektren (Varian MAT CH 7; 70 eV)

IV: m/e (I_r) 598 (6; $[C_5Me_5Rh(PMe_2)]_2^+$), 532 (17; $M^+ - PMe_2H$), 504 (1; $(C_5Me_5)_2Rh_2CO^+$), 474 (14; $[C_5Me_4CH_2Rh]_2^+$), 373 (100; $(C_5Me_5)_2Rh^+$), 328 (5; $C_5Me_5Rh(CO)PMe_2H^+$), 300 (5; $C_5Me_5RhPMe_2H^+$), 294 (8; $C_5Me_5Rh(CO)_2^+$), 266 (9; $C_5Me_5RhCO^+$), 238 (45; $C_5Me_5Rh^+$).

V: m/e (I_r) 608 (2; M^+), 532 (12; $M^+ - PMe_3$), 504 (1; $(C_5Me_5)_2Rh_2CO^+$), 474 (12; $[C_5Me_4CH_2Rh]_2^+$), 373 (100; $(C_5Me_5)_2Rh^+$), 342 (1; $C_5Me_5Rh(CO)PMe_3^+$), 314 (7; $C_5Me_5RhPMe_3^+$), 294 (1; $C_5Me_5Rh(CO)_2^+$), 266 (3; $C_5Me_5RhCO^+$), 238 (10; $C_5Me_5Rh^+$).

VI: m/e (I_r) 656 (1; M^+), 532 (13; $M^+ - P(OMe)_3$), 504 (1; $(C_5Me_5)_2Rh_2CO^+$), 486 (7; $C_5Me_5Rh[P(OMe)_3]_2^+$), 474 (11; $[C_5Me_4CH_2Rh]_2^+$), 390 (31; $C_5Me_5Rh(CO)P(OMe)_3^+$), 373 (85; $(C_5Me_5)_2Rh^+$), 362 (100; $C_5Me_5RhP(OMe)_3^+$), 294 (3; $C_5Me_5Rh(CO)_2^+$), 238 (58; $C_5Me_5Rh^+$).

X: m/e (I_r) 328 (67; M^+), 300 (61; $M^+ - CO$), 238 (100; $C_5Me_5Rh^+$).

XII: m/e (I_r) 390 (39; M^+), 362 (100; $M^+ - CO$), 238 (52; $C_5Me_5Rh^+$).

XIII: m/e (I_r) 384 (61; M^+), 356 (55; $M^+ - CO$), 328 (76; $C_5Me_5RhPEt_2H^+$), 300 (48; $C_5Me_5RhPEt_2H^+$), 296 (100; $C_5Me_5RhEt_2^+$), 272 (4; $C_5Me_5RhPH_3^+$), 238 (37; $C_5Me_5Rh^+$).

XIV: m/e (I_r) 432 (39; M^+), 404 (62; $M^+ - CO$), 376 (9; $M^+ - CO - C_2H_4$), 347 (21; $C_5Me_5RhP(O)(OEt)OH^+$), 301 (18; $C_5Me_5RhPO_2^+$), 253 (16; $C_5Me_5RhMe^+$), 238 (100; $C_5Me_5Rh^+$).

XV: m/e (I_r) 404 (32; M^+), 376 (100; $M^+ - CO$), 238 (19; $C_5Me_5Rh^+$).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln sowie den Firmen BASF und Degussa für wertvolle Chemikalien-spenden. Frau Dr. G. Lange sind wir für die Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis für die ^{31}P -NMR-Spektren sowie Frau U. Neumann und Frl. R. Schedl für die Durchführung von Elementaranalysen sehr zu Dank verbunden. Herr Prof. Dr. W.A. Herrmann, Universität Frankfurt, schenkte uns $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$, wofür auch an dieser Stelle aufrichtig gedankt sei.

Literatur

- 1 H. Werner und W. Hofmann, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 158.
- 2 H. Werner, W. Hofmann, J. Kocal, A. Kühn und L.F. Dahl, Publikation in Vorbereitung; siehe auch: W. Hofmann, Dissertation, Univ. Würzburg 1980.
- 3 W. Hofmann und H. Werner, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 1088; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 1014.
- 4 B. Klingert, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1980.
- 5 H. Werner und B. Klingert, *J. Organometal. Chem.*, 218 (1981) 395.
- 6 R.G. Hayter und L.F. Williams, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 1977.
- 7 H. Werner, O. Kolb, U. Schubert und K. Ackermann, Publikation in Vorbereitung; siehe auch: H. Werner, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck.
- 8 R. Feser, Dissertation, Univ. Würzburg 1981.
- 9 W.H. Hersh und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6992.
- 10 J.W. Kang und P.M. Maitlis, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 393.
- 11 B. Klingert, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 12 G.W. Parshall, *Inorganic Synthesis*, 11 (1968) 157.
- 13 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *Synth. Inorg. Met-Org. Chem.*, 4 (1974) 149.
- 14 A. Nutton und P.M. Maitlis, *J. Organometal. Chem.*, 166 (1979) C21.