

DREIKERN- SOWIE HOMO- UND HETEROMETALL-ZWEIKERN-KOMPLEXE MIT DER BAUEINHEIT C_5Me_5Rh . DIE KRISTALLSTRUKTUR VON $C_5Me_5[P(OMe)_3]Rh(\mu-CO)_2RhC_5Me_5$

H. WERNER*, B. KLINGERT, R. ZOLK und P. THOMETZEK

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

(Eingegangen den 5. Dezember 1983)

Summary

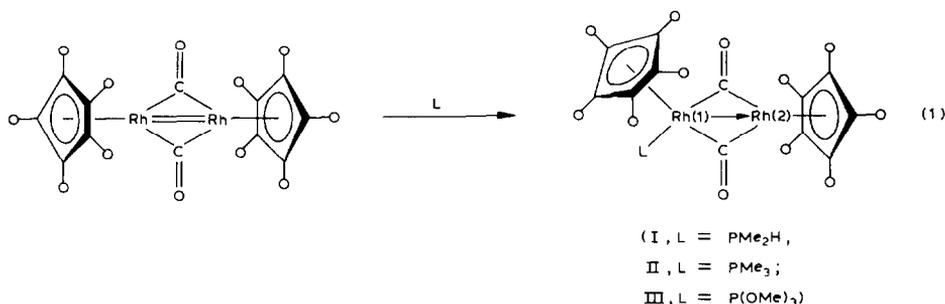
$C_5Me_5Rh(L)P_2Me_4$ ($L = CO, C_2H_4$) reacts with $[C_5Me_5Rh(\mu-CO)]_2$ to give the trinuclear complexes $C_5Me_5(L)Rh(\mu-P_2Me_4)RhC_5Me_5(\mu-CO)_2RhC_5Me_5$ (VI, VII). In the reactions of $C_5Me_5Rh(CO)P_2Me_4$ with $C_5H_5M(CO)_2$ ($M = Rh, Co$) and $C_5H_4RMn(CO)_3$ ($R = H, Me$), the homo- and hetero-metallic binuclear compounds $C_5Me_5(CO)Rh(\mu-P_2Me_4)M(CO)C_5H_5$ (VIII, IX) and $C_5Me_5(CO)Rh(\mu-P_2Me_4)Mn(CO)_2C_5H_4R$ (X, XI) are obtained in almost quantitative yield. The X-ray structure of the complex $C_5Me_5[P(OMe)_3]Rh(\mu-CO)_2RhC_5Me_5$ (III), which is structurally related to VI and VII, has been determined. The molecule contains an unsymmetrical, non-planar Rh_2C_2 -skeleton with different Rh–C(O) bond lengths. The Rh–Rh distance is 268.5(1) pm; the planes of the two five-membered rings form an angle of 62.6°.

Zusammenfassung

Die Verbindungen $C_5Me_5Rh(L)P_2Me_4$ ($L = CO, C_2H_4$) reagieren mit $[C_5Me_5Rh(\mu-CO)]_2$ zu den Dreikernkomplexen $C_5Me_5(L)Rh(\mu-P_2Me_4)RhC_5Me_5(\mu-CO)_2RhC_5Me_5$ (VI, VII). Die Reaktionen von $C_5Me_5Rh(CO)P_2Me_4$ mit $C_5H_5M(CO)_2$ ($M = Rh, Co$) und $C_5H_4RMn(CO)_3$ ($R = H, Me$) ergeben in fast quantitativer Ausbeute die Homo- bzw. Heterometall-Zweikernverbindungen $C_5Me_5(CO)Rh(\mu-P_2Me_4)M(CO)C_5H_5$ (VIII, IX) bzw. $C_5Me_5(CO)Rh(\mu-P_2Me_4)Mn(CO)_2C_5H_4R$ (X, XI). Die Kristallstruktur des mit VI und VII verwandten Komplexes $C_5Me_5[P(OMe)_3]Rh(\mu-CO)_2RhC_5Me_5$ (III) wurde bestimmt. Das Molekül besitzt ein unsymmetrisches, nicht-planares Rh_2C_2 -Skelett mit unterschiedlichen Rh–C(O)-Bindungslängen. Der Rh–Rh-Abstand beträgt 268.5(1) pm; die Ebenen der beiden Fünfringe schliessen einen Winkel von 62.6° ein.

Kürzlich berichteten wir über die Synthese unsymmetrischer (Rh–Rh)-Zweikernkomplexe $C_5Me_5(L)Rh(\mu-CO)_2RhC_5Me_5$ (I–III), die gemäss Gl. 1 bei

mehrstündigem Erwärmen einer Benzol-Lösung von $[C_5Me_5Rh(\mu-CO)]_2$ mit PMe_2H , PMe_3 und $P(OMe)_3$ entstehen [1]. In diesen Verbindungen sind die beiden Metallatome unterschiedlich koordiniert, so dass z.B. in den 1H -NMR-Spektren zwei intensitätsgleiche Signale für die CH_3 -Protonen der Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden beobachtet werden. Bezüglich der Bindungsverhältnisse gingen wir davon aus, dass das mit dem Phosphan bzw. Phosphit verknüpfte Rhodiumatom Rh(1) formal 18 Elektronen, das zweite Rhodiumatom Rh(2) jedoch nur 16 Elektronen in der Valenzschale besitzt und infolgedessen zusätzlich in den Komplexen I–III eine Donorbindung von Rh(1) zu Rh(2) vorliegt. Um dies zu belegen, haben wir jetzt eine Röntgenstrukturanalyse von III durchgeführt*.



Kristallstruktur von $C_5Me_5[P(OMe)_3]Rh(\mu-CO)_2RhC_5Me_5$ (III)

In der Verbindung III sind die Atome P, Rh(1), Rh(2) und die Schwerpunkte beider C_5Me_5 -Ringe (M(1), M(2)) annähernd koplanar und definieren eine nicht-kristallographische Spiegelebene. Der zentrale Vierring aus Rh(1), Rh(2), C(1) und C(2) ist entlang der Metall–Metall-Bindungsachse gefaltet (siehe Fig. 1). Der Winkel von 149.1° , den die beiden Rh–C–Rh-Ebenen einschliessen, ist gegenüber demjenigen in der kürzlich von Faraone et al. [2] beschriebenen, isostrukturellen Verbindung $C_5H_5(PPh_3)Rh(\mu-CO)_2RhC_5H_5$ (145.6°) geringfügig aufgeweitet. In dem von uns untersuchten, mit III vergleichbaren Dicobalt-Komplex $C_5H_5(PMe_3)_2Co(\mu-CS)_2CoC_5H_5$ beträgt der entsprechende Winkel zwischen den Co–C–Co-Ebenen 141° [3]. Die Sauerstoffatome O(1) und O(2) in III liegen 6.8 bzw. 13.9 pm über den betreffenden Rh–C–Rh-Ebenen.

Das auffallendste Merkmal der Struktur von III ist die asymmetrische Anordnung der Carbonylbrücken. Die Abstände der Brücken-Kohlenstoffatome C(1) und C(2) von Rh(1) liegen mit 213.4(10) bzw. 212.7(10) pm im Mittel 23 pm über denjenigen von Rh(2) mit 189.2(9) und 190.6(10) pm und zeigen gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten der analogen Cyclopentadienyl-Verbindung $C_5H_5(PPh_3)Rh(\mu-CO)_2RhC_5H_5$ [2]. Verbunden mit den paarweise erheblich voneinander abweichenden Rh–C(O)-Bindungslängen in III sind auch grössere Unterschiede in den Rh–C–O-Winkeln. Die Werte für Rh(1)–C–O ($128.9(8)$ bzw. $131.7(8)^\circ$) und

* Professor F.G.A. Stone, University of Bristol, informierte uns, dass in seinem Laboratorium die zu I–III analogen Verbindungen mit $L = PMe_2Ph$ und PPh_3 dargestellt wurden. Wir danken Herrn Professor Stone für diese Mitteilung.

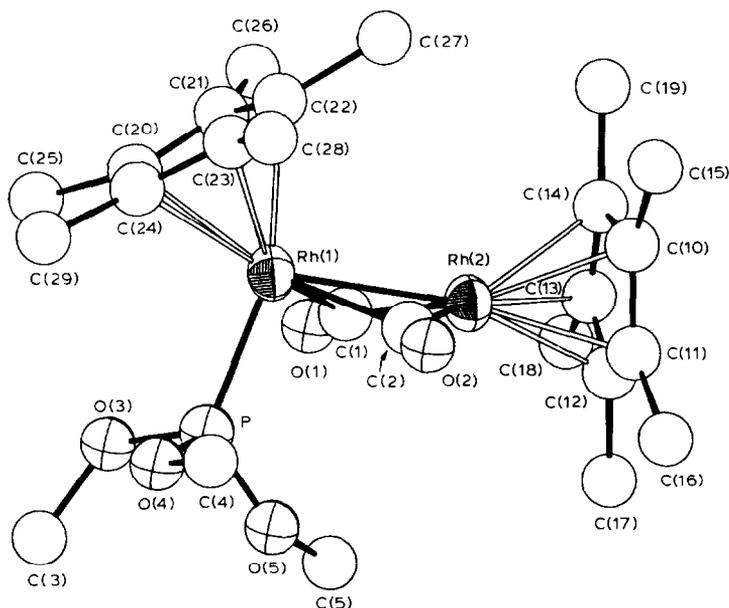


Fig. 1. Ein einzelnes Molekül von III.

Rh(2)–C–O (147.5(8) bzw. 144.1(9)^o) differieren um etwa 15^o und verdeutlichen die Abwinkelung der CO-Gruppen in Richtung auf Rh(1). Eine vergleichbare Anordnung der M₂(μ-CO)₂-Einheit findet man ausser in den bereits oben angeführten Cyclopentadienyl-Komplexen [2,3] auch in den Verbindungen MeC₅H₄-(PMe₂Ph)Co(μ-CO)₂CoC₅H₄Me [4] und (nor-C₇H₈)(CO)Co(μ-CO)₂Co(CO)₃ [5]. Ein noch grösserer Unterschied in den entsprechenden Bindungslängen und -winkeln

TABELLE 1

ABSTÄNDE UND WINKEL IN III. M(1) UND M(2) REPRÄSENTIEREN DIE SCHWERPUNKTE DER PENTAMETHYL-CYCLOPENTADIENYLRINGE AN Rh(1) UND Rh(2)

Abstände (pm)		Winkel (Grad)	
Rh(1)–Rh(2)	268.5(1)	Rh(1)–Rh(2)–C(1)	52.2(3)
Rh(1)–M(1)	191.9	Rh(1)–Rh(2)–C(2)	51.9(3)
Rh(1)–P	221.5(2)	Rh(1)–Rh(2)–M(2)	168.3
Rh(1)–C(1)	213.4(10)	Rh(1)–C(1)–Rh(2)	83.4(4)
Rh(1)–C(2)	212.7(10)	Rh(1)–C(2)–Rh(2)	83.3(4)
Rh(2)–M(2)	193.3	Rh(1)–C(1)–O(1)	128.9(8)
Rh(2)–C(1)	189.2(9)	Rh(1)–C(2)–O(2)	131.7(8)
Rh(2)–C(2)	190.6(10)	Rh(2)–Rh(1)–C(1)	44.4(3)
C(1)–O(1)	116.9(12)	Rh(2)–Rh(1)–C(2)	44.9(3)
C(2)–O(2)	113.4(13)	Rh(2)–Rh(1)–M(1)	127.8
		Rh(2)–Rh(1)–P	103.3(1)
		Rh(2)–C(1)–O(1)	147.5(8)
		Rh(2)–C(2)–O(2)	144.1(9)
		P–Rh(1)–M(1)	128.8
		C(1)–Rh(1)–C(2)	85.3(4)
		C(1)–Rh(2)–C(2)	98.9(4)

TABELLE 2. ATOMPARAMETER. DER ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOR IST DEFINIERT: $T = \exp[-1/4(h^2a^{*2}B_{11} + k^2b^{*2}B_{22} + l^2c^{*2}B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$; B_{ij} in 10^4 pm^2

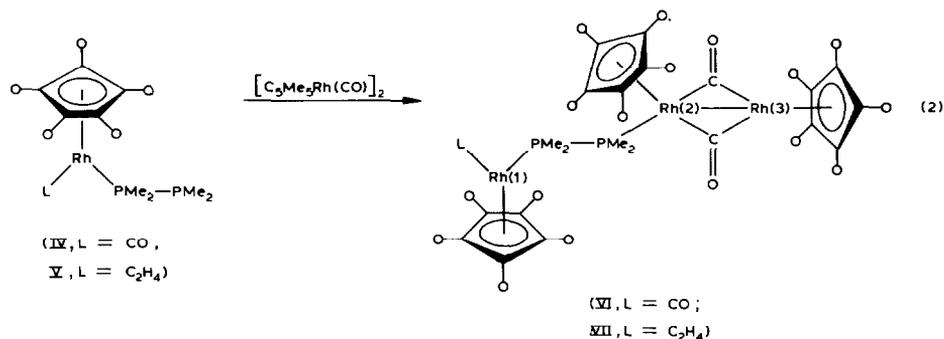
Atom	x/a	y/b	z/c	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Rh(1)	0.40736(3)	0.11573(8)	0.12567(2)	3.32(3)	4.18(4)	4.20(3)	-0.37(3)	0.70(2)	-0.03(3)
Rh(2)	0.28678(3)	-0.00273(7)	0.11887(2)	3.34(4)	3.83(4)	4.71(4)	-0.34(3)	0.63(3)	0.38(3)
P	0.41442(12)	0.20607(27)	0.05747(8)	4.16(12)	4.19(13)	4.51(11)	-0.05(10)	1.10(9)	0.60(9)
O(1)	0.3877(4)	-0.1663(8)	0.0765(3)	6.4(4)	4.5(4)	8.4(4)	0.1(3)	3.0(4)	-1.2(3)
O(2)	0.2896(4)	0.3081(9)	0.1285(3)	6.6(5)	3.9(4)	13.1(6)	0.8(4)	3.9(4)	-0.3(4)
O(3)	0.4749(4)	0.1509(8)	0.0366(2)	6.5(4)	7.4(4)	5.6(3)	2.3(4)	2.9(3)	1.5(3)
O(4)	0.4311(7)	0.3728(10)	0.0554(3)	20.9(12)	6.1(5)	9.8(6)	2.3(6)	8.9(7)	1.9(4)
O(5)	0.3577(5)	0.2058(16)	0.0208(3)	7.7(5)	21.2(11)	6.7(5)	-5.8(7)	-0.8(4)	5.8(6)
C(1)	0.3631(5)	-0.0730(11)	0.0951(3)	4.2(5)	3.9(5)	5.1(5)	-0.2(4)	1.3(4)	0.9(4)
C(2)	0.3095(5)	0.1962(11)	0.1229(3)	4.0(5)	3.0(5)	6.9(6)	-0.1(4)	1.5(4)	-0.1(4)
C(3)	0.4967(6)	0.2115(16)	-0.0065(4)	7.9(7)	9.9(9)	5.5(6)	1.6(6)	3.7(5)	1.4(6)
C(4)	0.3941(9)	0.4826(12)	0.0732(5)	13.4(12)	3.6(6)	8.2(7)	-0.6(6)	2.0(8)	-1.2(5)
C(5)	0.3211(8)	0.1014(15)	-0.0002(4)	13.7(12)	7.8(8)	6.0(6)	-5.7(8)	-0.5(7)	-0.4(6)
C(10)	0.1982(7)	-0.0199(23)	0.1590(6)	6.4(7)	16.6(15)	8.2(8)	-8.5(9)	6.2(7)	-8.4(10)
C(11)	0.1772(5)	-0.0006(14)	0.1130(6)	2.6(5)	5.6(7)	11.3(10)	0.7(4)	2.1(5)	2.3(7)
C(12)	0.1937(7)	-0.1084(22)	0.0905(5)	5.7(7)	10.0(11)	7.3(8)	-2.9(8)	1.9(6)	-2.9(8)
C(13)	0.2235(7)	-0.1966(15)	0.1134(8)	5.3(8)	3.7(6)	15.6(15)	-0.4(5)	3.7(9)	-0.6(8)
C(14)	0.2311(6)	-0.1698(25)	0.1577(7)	3.4(6)	14.2(14)	12.7(11)	-3.9(7)	-2.2(7)	11.6(11)
C(15)	0.195(2)	0.048(6)	0.203(1)	36(4)	88(8)	44(4)	-51(5)	37(4)	-58(6)
C(16)	0.137(1)	0.124(3)	0.090(1)	7(1)	19(2)	34(3)	4(1)	4(1)	18(2)
C(17)	0.176(1)	-0.131(4)	0.040(1)	15(2)	33(4)	9(1)	-14(2)	2(1)	-5(2)
C(18)	0.235(1)	-0.318(3)	0.079(1)	18(2)	21(2)	27(3)	-11(2)	14(2)	-16(2)
C(19)	0.253(1)	-0.230(4)	0.205(1)	8(1)	46(4)	41(4)	-12(2)	-10(2)	38(4)
C(20)	0.5105(5)	0.0641(15)	0.1527(3)	3.9(5)	8.2(7)	4.9(5)	1.6(5)	-0.6(4)	-0.5(5)
C(21)	0.4715(6)	-0.0183(14)	0.1784(4)	5.5(6)	7.2(7)	5.7(6)	0.2(6)	-0.8(5)	1.3(5)
C(22)	0.4336(5)	0.0818(18)	0.2004(4)	3.9(5)	11.8(11)	4.4(5)	-2.3(6)	-0.5(4)	1.4(6)
C(23)	0.4502(5)	0.2207(15)	0.1913(4)	4.8(6)	8.2(8)	5.6(6)	-0.2(6)	-1.2(5)	-2.1(5)
C(24)	0.4993(5)	0.2091(14)	0.1600(4)	3.7(5)	7.2(7)	5.8(5)	-1.2(5)	-0.5(4)	0.4(5)
C(25)	0.5681(7)	0.0104(21)	0.1247(5)	6.0(7)	18.3(17)	8.6(8)	4.1(9)	0.3(6)	-3.3(9)
C(26)	0.4671(9)	-0.1758(18)	0.1841(6)	12.4(12)	7.7(9)	12.6(12)	0.2(9)	-3.1(10)	3.5(8)
C(27)	0.3818(8)	0.0539(26)	0.2356(4)	8.6(9)	26.5(20)	4.5(6)	-7.9(12)	1.5(6)	1.4(9)
C(28)	0.4198(8)	0.3577(20)	0.2113(6)	8.6(9)	14.7(13)	12.1(11)	3.1(9)	-2.7(8)	-9.1(10)
C(29)	0.5419(6)	0.3337(18)	0.1415(5)	4.9(6)	10.9(10)	11.5(10)	-3.9(7)	-2.3(6)	2.8(8)

wird in dem Divanadin-Komplex $C_5H_5(CO)V(\mu-CO)_2V(CO)C_5H_5$ beobachtet [6], in dem die beiden Metallatome ebenfalls formal verschiedene Elektronenbesetzungen aufweisen.

Der Rh–Rh-Abstand in III liegt mit 268.5(1) pm in dem für Rh–Rh-Einfachbindungen erwarteten Bereich [7]. Die Annahme einer Donorbindung von Rh(1) zu Rh(2) erscheint somit nicht unbegründet. In der von Faraone et al. untersuchten Cyclopentadienyl-Verbindung wird eine Bindungslänge Rh–Rh von 267.3(1) pm gefunden [2]. Die Abstände der beiden Metallatome in III von den Schwerpunkten der Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden sind etwa gleich gross, was in Übereinstimmung mit den Strukturdaten von $C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-CS)_2CoC_5H_5$ steht [3]. Die Ebenen der beiden Fünfringe schliessen einen Winkel von 62.6° ein. Im Unterschied zu III besitzt der analoge Cyclopentadienyl-Komplex $(C_5H_5)_2Rh_2(CO)_2P(OMe)_3$ nur eine CO-Gruppe in verbrückender Position, während die zweite endständig an ein Rhodiumatom gebunden ist [8].

Dreikernige Pentamethylcyclopentadienylrhodium-Komplexe

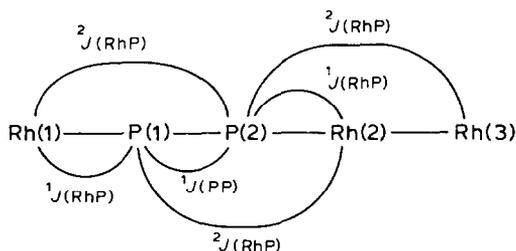
Die Reaktionen von $C_5Me_5Rh(CO)_2$ und $C_5Me_5Rh(C_2H_4)_2$ mit P_2Me_4 ergeben als Hauptprodukte die Verbindungen IV und V, in denen das Diphosphan nur über ein Phosphoratom an das Metall koordiniert ist [9,10]. Die nicht-gebundene PMe_2 -Gruppe besitzt ein freies Elektronenpaar und kann daher selbst als Ligand fungieren. Dies zeigt sich z.B. in der Reaktion mit $[C_5Me_5Rh(\mu-CO)]_2$, die wir im Anschluss an die Darstellung von I–III durchgeführt haben und die nahezu quantitativ zu den dreikernigen Komplexen VI und VII führt. Die schwarzen, kristallinen Feststoffe sind wenig luftempfindlich und in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich.



Der in Gl. 2 angegebene Strukturvorschlag gründet sich auf die IR- sowie die 1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten. In den 1H -NMR-Spektren beobachtet man 3 getrennte Signale für die C_5Me_5 -Protonen, die durch Vergleich mit den Signalen der Komplexe I–III einerseits sowie mit denen der Zweikernverbindungen $[C_5Me_5(L)Rh]_2(\mu-P_2Me_4)$ ($L = CO, C_2H_4$) [9,10] andererseits eindeutig zugeordnet werden können. Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen ebenfalls 3 Signale für die Ring-C-Atome in dem für Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden typischen Bereich. Die Methyl-C-Atome der Fünfringe besitzen teilweise gleiche chemische Verschiebung, so dass sowohl für VI als auch für VII nur 2 CH_3 -Signale gefunden werden.

Die ^{31}P -NMR-Spektren der Dreikernkomplexe sind nach 1. Ordnung interpre-

tierbar, was darauf zurückzuführen ist, dass der Unterschied in der chemischen Verschiebung der Phosphorkerne P(1) und P(2) wesentlich grösser als die auftretenden Spin-Wechselwirkungen ist. Das Signal von P(1) ist durch die Kopplung mit den Atomen P(2), Rh(1) und Rh(2) zu einem Dublett von Dubletts von Dubletts aufgespalten. Eine Kopplung über drei Bindungen zu Rh(3) wird erwartungsgemäss nicht beobachtet. Für P(2) resultiert aufgrund der Kopplung mit P(1) und Rh(2) ein Dublett von Dubletts, dessen 4 Linien im Fall von VII wegen der gleich grossen Kopplung zu Rh(1) und Rh(3) jeweils zu einem Triplet aufgespalten sind. Diese Signalfeinstruktur wird bei VI, wahrscheinlich wegen geringfügig unterschiedlicher Werte für ${}^2J(\text{RhP})$, nicht mehr aufgelöst und äussert sich in einer Verbreiterung der Linien.



Die NMR-Daten sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefasst. Einbezogen sind dabei auch die ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Komplexe I–III, die noch nicht mitgeteilt wurden [1].

Homo- und Heterometall-Zweikernkomplexe des Typs $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{L})\text{Rh}(\mu\text{-P}_2\text{Me}_4)\text{ML}_n$

Die Donorfähigkeit der nicht-kordinierten PMe_2 -Gruppe in der Verbindung IV (siehe Gl. 2) zeigt sich nicht nur in der Umsetzung mit $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$, sondern

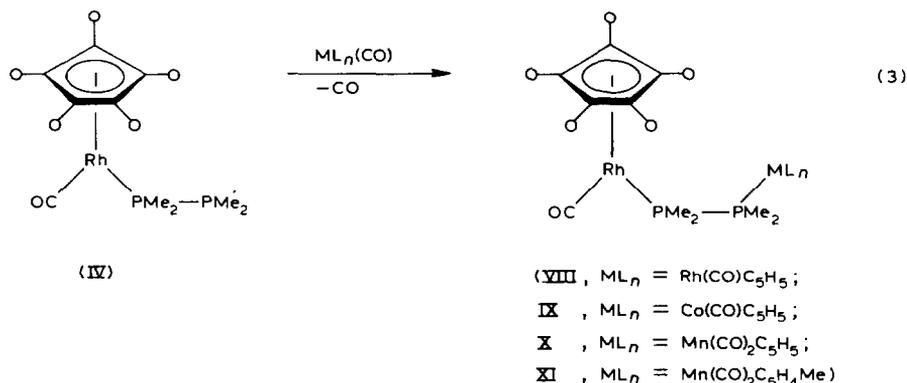
TABELLE 3

${}^1\text{H}$ - und ${}^{31}\text{P}$ -NMR-DATEN DER KOMPLEXE VI UND VII, IN C_6H_6 BZW. C_6D_6 (δ in ppm, J in Hz; ${}^1\text{H}$: int. TMS; ${}^{31}\text{P}$: ext. 85% H_3PO_4)

		VI	VII ^a
${}^1\text{H}$:	$\delta(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(1))$	2.03(d)	1.86(d)
	$J(\text{PH})$	1.8	2.0
	$\delta(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(2))$	1.80(d)	1.80(d)
	$J(\text{PH})$	2.0	2.0
	$\delta(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(3))$	2.25(br)	2.25(br)
	$\delta(\text{P}_2\text{Me}_4)$	1.30(m)	1.30(m)
${}^{31}\text{P}$:	$\delta(\text{P}(1))$	30.40(ddd)	31.74(ddd)
	${}^1J(\text{RhP})$	189.6	202.5
	${}^2J(\text{RhP})$	3.4	3.8
	${}^1J(\text{PP})$	143.8	148.5
	$\delta(\text{P}(2))$	-0.15(dd)	6.92(ddt)
	${}^1J(\text{RhP})$	179.8	174.5
	${}^2J(\text{RhP})$	^b	3.8

^a Signal der C_2H_4 -Protonen im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht genau lokalisierbar. ^b Signalfeinstruktur nicht aufgelöst.

auch in den Reaktionen mit $C_5H_5Rh(CO)_2$, $C_5H_5Co(CO)_2$, $C_5H_5Mn(CO)_3$ und $MeC_5H_4Mn(CO)_3$, die die Homo- bzw. Heterometall-Zweikernkomplexe VIII–XI ergeben. Während VIII und IX beim Erwärmen einer benzolischen Lösung der Reaktionspartner entstehen, ist für die Synthese von X und XI eine photochemische Aktivierung notwendig.



Die Verbindungen VIII–XI sind rote bzw. rotbraune Feststoffe, die auch längere Zeit an Luft stabil sind. In den Massenspektren beobachtet man ausser dem Molekülpeak und den durch schrittweise Abspaltung der CO-Gruppen gebildeten Bruchstücken noch weitere ein- und zweikernige Fragmentationen, die z.T. auch beim Zerfall der Komplexe $C_5Me_5Rh(CO)P_2Me_4$ (IV) bzw. $[C_5Me_5(CO)Rh]_2(\mu-P_2Me_4)$ auftreten.

In den 1H -NMR-Spektren der Verbindungen VIII–XI (siehe Tab. 5) sieht man für die P_2Me_4 -Protonen nur teilweise aufgelöste Multipllettstrukturen, die eine Abhängigkeit von den chemischen Verschiebungen der Phosphorkerne vermuten lassen. Für die Methylprotonen der Ringliganden wird neben der RhH-Kopplung eine solche zu ein oder zwei ^{31}P -Kernen beobachtet.

TABELLE 4

 ^{13}C -NMR-DATEN DER KOMPLEXE I–III, VI UND VII, IN C_6D_6 (δ in ppm, int. TMS; J in Hz)

Kom- plex	$\delta(C_5Me_5)$	$\delta(C_5Me_5)$	$\delta(L)$	$J(PC)$	$\delta(\mu-CO)$	$J(PC)$	$J(RhC)$	$\delta(P_2Me_4)$
I	99.31(br) 100.39(br)	9.72(s) 10.77(s)	7.14(d)	31.4	238.55(ddd)	10.6	26.8; 60.4	
II	99.0(d) ^a 100.50(dd) ^b	10.01(s) 10.64(s)	14.48(d)	30.5	239.67(ddd)	10.6	27.8; 60.5	
III	99.62(br) 102.30(br)	9.90(s) 10.56(s)	52.32(d)	5.0	236.03(ddd)	13.9	26.6; 60.1	
VI	98.80(s) 99.82(br) 102.04(br)	10.22(br) 11.43(s)	198.92(dd) ^c	25.0	240.0(m)			13.67(br) 16.40(br)
VII	96.23(s) 99.74(br) 101.73(br)	10.22(br) 10.57(s)	33.86(d) ^d		240.0(m)			13.05(br) 14.15(br)

^a $J(RhC)$ 4.4 Hz. ^b $J(RhC)$ 4.4 Hz; $J(PC)$ 2.2 Hz. ^c $J(RhC)$ 87.3 Hz. ^d $J(RhC)$ 7.6 Hz.

TABELLE 5

¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE VIII–XI, IN C₆D₆ (δ in ppm, int. TMS; *J* in Hz)

Komplex	δ(C ₅ Me ₅)	<i>J</i> (PH)	<i>J</i> (RhH)	δ(C ₅ H ₄ R)	<i>J</i> (PH)	δ(P ₂ Me ₄)
VIII	2.05(dt)	1.85 0.5	0.5	5.35(m) ^a		1.50(m)
IX	2.05(m)		0.5 ^b	4.80(d)	0.8	1.40(m)
X	2.10(dd)	3.0	0.5	4.65(d)	1.6	1.40(m)
XI	2.05(dd)	2.9	0.5	4.40(m) ^c		1.10(m)

^a Nach ³¹P-Entkopplung Dublett, *J*(RhH) 0.7 Hz. ^b Nach ³¹P-Entkopplung. ^c Signal der C₅H₄-Protonen; δ(CH₃) 2.25(s).

Sehr aussagekräftig für die Struktur von VIII–XI sind die ³¹P-NMR-Spektren (siehe Tab. 6). Da in VIII die durch die P₂Me₄-Brücke verknüpften Rhodium-Einheiten zwar ähnlich, aber nicht gleich sind, sind auch die beiden ³¹P- und ¹⁰³Rh-Kerne nicht äquivalent. Es liegt in diesem Fall ein XABY-System vor, von dessen theoretisch zu erwartenden 56 Linien [11] im ³¹P-NMR-Spektrum aufgrund der Werte der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten 16 Linien beobachtet werden, die spiegelsymmetrisch in 2 Gruppen zu je 8 Signalen angeordnet sind. Mit Hilfe einer speziellen Version des LAOKOON-Programms [12] konnte dieses Spektrum rechnerisch simuliert werden. In Fig. 2 ist das gemessene Spektrum von VIII dem gerechneten gegenübergestellt. Die Werte der Kopplungskonstanten des Phosphorkerns A zu den Rhodiumkernen X und Y über eine und zwei Bindungen unterscheiden sich nur geringfügig von denjenigen des Phosphorkerns B und weichen von denen für [C₅Me₅(CO)Rh]₂(μ-P₂Me₄) erhaltenen Daten kaum ab. Wie bei [C₅Me₅(CO)Rh]₂(μ-P₂Me₄) und [C₅Me₅(C₂H₄)Rh]₂(μ-P₂Me₄) ist auch bei VIII die Spin-Wechselwirkung zwischen beiden Rhodiumkernen vernachlässigbar klein.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luftabschluss mit gereinigtem Stickstoff als Inertgas durchgeführt. Die Komplexe C₅Me₅Rh(CO)P₂Me₄ (IV) [9], C₅Me₅Rh(C₂H₄)P₂Me₄ (V) [10] und [C₅Me₅Rh(CO)]₂ [13] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

TABELLE 6

³¹P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE VIII–XI, BEI –60°C IN TOLUOL-*d*₈ (δ in ppm, ext. 85% H₃PO₄; *J* in Hz)

Komplex	δ(P(1)Me ₂) ^a	<i>J</i> (RhP)	<i>J</i> (PP)	δ(P(2)Me ₂) ^a
VIII ^b	11.88 ^c 24.73 ^c	189.3; 2.6 186.1; 2.8	114.4	11.88 ^c 24.73 ^c
IX	16.09(dd)	186.1	110.2	39.15(d)
X	31.04(dd)	177.2	168.8	89.96(d)
XI	31.22(dd)	178.0	169.9	89.16(d)

^a Bezeichnung der Atome gemäss Rh–P(1)–P(2)–M. ^b In C₆D₆ bei 25°C. ^c Für Signalform siehe Fig. 2; Erklärung siehe Text.

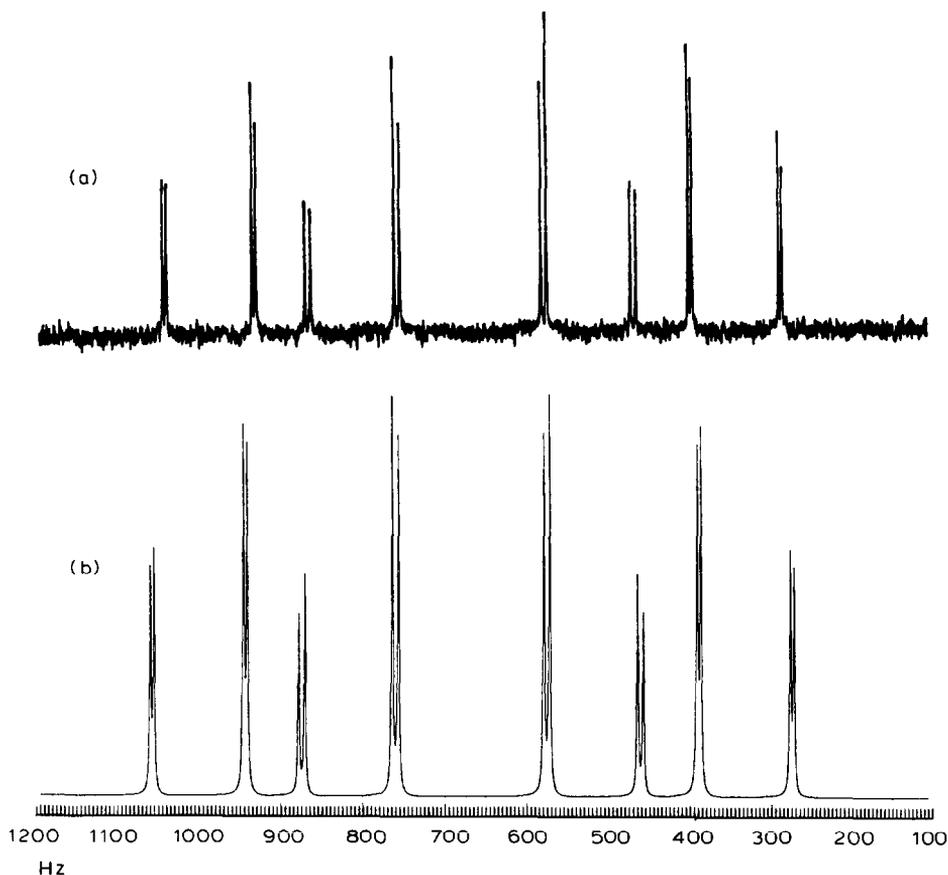


Fig. 2. ^{31}P -NMR-Spektrum von VIII. (a) gemessen, (b) berechnet (siehe auch Text).

Darstellung der Komplexe $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{L})\text{Rh}(\mu\text{-P}_2\text{Me}_4)\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-CO})_2\text{RhC}_5\text{Me}_5$ (VI, VII)

Eine Lösung von 194 mg (0.5 mMol) IV bzw. V in 10 ml Benzol wird mit 266 mg (0.5 mMol) $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})]_2$ 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml Ether/Pentan 1/1 extrahiert. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat auf 10 ml eingengt. Nach Abkühlen auf -78°C erhält man schwarze Kristalle, die aus Ether/Pentan umkristallisiert werden. Ausbeute 80–85%.

VI: Smp. 159°C (Zers.). (Gef.: C, 47.89; H, 6.15; Rh, 33.48. $\text{C}_{37}\text{H}_{57}\text{O}_3\text{P}_2\text{Rh}_3$ ber.: C, 48.28; H, 6.24; Rh, 33.54%). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1917, 1780, 1736 cm^{-1} .

VII: Smp. 101°C (Zers.). (Gef.: C, 49.81; H, 6.88; Rh, 33.45. $\text{C}_{38}\text{H}_{61}\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}_3$ ber.: C, 49.58; H, 6.68; Rh, 33.54%). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1782, 1735 cm^{-1} .

Darstellung der Komplexe $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})\text{Rh}(\mu\text{-P}_2\text{Me}_4)\text{M}(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_5$ (VIII, IX)

Eine Lösung von 388 mg (1.0 mMol) IV in 10 ml Benzol wird mit 0.9 mMol $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2$ versetzt und für M = Rh 4 h, für M = Co 9 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 15 ml Ether/Pentan 1/1 extrahiert und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 5 ml eingengt und auf

– 78°C gekühlt. Es bilden sich rote Kristalle, die im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 80–90%.

VIII: Smp. 138°C (Zers.). (Gef.: C, 42.68; H, 5.54; Rh, 35.12. $C_{21}H_{32}O_2P_2Rh_2$ ber.: C, 43.17; H, 5.52; Rh, 35.23%). IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO)$ 1938 cm^{-1} .

IX: Smp. 148°C (Zers.). (Gef.: C, 46.67; H, 6.20; Rh, 10.44; Co, 19.18. $C_{21}H_{32}CoO_2P_2Rh$ ber.: C, 46.69; H, 5.97; Rh, 10.91; Co, 19.05%). IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO)$ 1925 cm^{-1} .

Darstellung der Komplexe $C_5Me_5(CO)Rh(\mu-P_2Me_4)Mn(CO)_2C_5H_4R$ (X, XI)

Eine Lösung von 388 mg (1.0 mMol) IV in 30 ml Pentan wird mit 0.9 mMol $C_5H_4RMn(CO)_3$ versetzt und 8 h bei Raumtemperatur mit einer Quecksilberdampfampe (Philips HPK 125W) bestrahlt. Dabei fällt das Reaktionsprodukt als brauner Niederschlag zum Teil aus der Reaktionslösung aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird auf –78°C gekühlt und der erhaltene Feststoff aus THF/Hexan umkristallisiert. Es bilden sich rotbraune luftstabile Kristalle. Ausbeute 70%.

X: Smp. 180°C (Zers.). (Gef.: C, 45.87; H, 5.86; Rh, 18.03; Mn, 9.88. $C_{22}H_{32}MnO_3P_2Rh$ ber.: C, 46.83; H, 5.72; Rh, 18.24; Mn, 9.74%). IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO)$ 1933, 1866 cm^{-1} .

XI: Smp. 180°C (Zers.): (Gef.: C, 47.74; H, 6.47; Rh, 17.97; Mn, 9.62. $C_{23}H_{34}MnO_3P_2Rh$ ber.: C, 47.77; H, 5.93; Rh, 17.79; Mn, 9.50%). IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO)$ 1931, 1863 cm^{-1} .

Massenspektren (Varian MAT CH 7; 70 eV)

VI: m/e (I_r) 598 (1; $[C_5Me_5RhPMe_2]_2^+$), 532 (13; $[C_5Me_5RhCO]_2^+$), 474 (11; $[C_5Me_4CH_2Rh]_2^+$), 373 (100; $(C_5Me_5)_2Rh^+$), 238 (13; $C_5Me_5Rh^+$).

VII: m/e (I_r) 626 (2; $[C_5Me_5RhPMe_2]_2CO^+$), 598 (23; $[C_5Me_5RhPMe_2]_2^+$), 532 (10; $[C_5Me_5RhCO]_2^+$), 474 (10; $[C_5Me_4CH_2Rh]_2^+$), 373 (100; $(C_5Me_5)_2Rh^+$), 238 (19; $C_5Me_5Rh^+$).

VIII: m/e (I_r) 556 (21; $M^+ - CO$), 528 (100; $M^+ - 2CO$), 513 (67; $M^+ - 2CO - CH_3$), 303 (73; $C_5Me_5RhC_5H_5^+$), 266 (21; $C_5Me_5RhCO^+$), 238 (85; $C_5Me_5Rh^+$), 196 (7; $C_5H_5RhCO^+$), 168 (49; $C_5H_5Rh^+$).

IX: m/e (I_r) 512 (8; $M^+ - CO$), 484 (67; $M^+ - 2CO$), 469 (16; $M^+ - 2CO - CH_3$), 360 (42; $C_5Me_5RhP_2Me_4^+$), 303 (65; $C_5Me_5RhC_5H_5^+$), 259 (29; $C_5Me_5CoC_5H_5^+$), 238 (100; $C_5Me_5Rh^+$), 189 (39; $(C_5H_5)_2Co^+$).

X: m/e (I_r) 536 (25; $M^+ - CO$), 508 (100; $M^+ - 2CO$), 480 (50; $M^+ - 3CO$), 447 (33; $C_5Me_5RhCO(PMe_2)MnC_5H_5^+$), 419 (46; $C_5Me_5Rh(PMe_2)MnC_5H_5^+$), 303 (32; $C_5Me_5RhC_5H_5^+$), 298 (14; $C_5H_5Mn(CO)_2P_2Me_4^+$), 238 (19; $C_5Me_5Rh^+$), 120 (27; $C_5H_5Mn^+$).

XI: m/e (I_r) 550 (26; $M^+ - CO$), 522 (100; $M^+ - 2CO$), 494 (58; $M^+ - 3CO$), 461 (35; $C_5Me_5RhCO(PMe_2)MnC_5H_4Me^+$), 433 (39; $C_5Me_5Rh(PMe_2)MnC_5H_4Me^+$), 360 (13; $C_5Me_5RhP_2Me_4^+$), 317 (28; $C_5Me_5RhC_5H_4Me^+$), 238 (24; $C_5Me_5Rh^+$).

Röntgenstrukturanalyse von III

Monoklin, a 2040.9(9), b 929.1(4), c 2977.4(9) pm, β 95.82(3)°, V 5616 $\times 10^6$ pm³; Raumgruppe $C2/c$, Z = 8, d (ber.) 1.55 g cm⁻³, d (exp.) 1.54 g cm⁻³.

Auf einem Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer wurden 3646 unabhängige Reflexe

($3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$) gemessen (Mo- K_α , Graphit-Monochromator, λ 71.069 pm). An den Messdaten wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie eine empirische Absorptionskorrektur (μ 12.3 cm⁻¹) angebracht. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Patterson-Methode (Syntex-XTL). Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix mit anisotropen Temperaturfaktoren (Atomformfaktoren für ungeladene Atome lt. International Tables) konvergierte gegen $R_1 = 0.057$ und $R_2 = 0.075$ für 3290 Strukturparameter ($F_o \geq 5.92\sigma(F_o)$). Die Atomparameter der Nicht-Wasserstoffatome sind in Tab. 2, wichtige Abstände und Winkel in Tab. 1 wiedergegeben. Eine Liste der Strukturparameter kann bei den Autoren angefordert werden.

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 Chemikalienspenden. Frau Dr. G. Lange sind wir für die Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner, Herrn Dr. D. Scheutzow und Herrn C.P. Kneis für die ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren, Frau U. Neumann und Fräulein R. Schedl für Elementaranalysen sowie Herrn Prof. Dr. U. Schubert und Herrn Dr. Ch. Burschka für die Anleitung und Hilfe bei der Durchführung der Röntgenstrukturanalyse sehr zu Dank verbunden. Herrn Professor R.G. Bergman, University of California, Berkeley, danken wir für die Mitteilung der Kristallstrukturdaten der Verbindung MeC₅H₄(PMe₂Ph)Co(μ -CO)₂CoC₅H₄Me vor ihrer Veröffentlichung.

Literatur

- 1 H. Werner und B. Klingert, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 365.
- 2 F. Faraone, G. Bruno, S.L. Shiuvo, P. Piraino und G. Bombieri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 1819.
- 3 H. Werner, O. Kolb, U. Schubert und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 421.
- 4 W.H. Hersh, F.J. Hollander und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5834.
- 5 F.S. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1754.
- 6 F.A. Cotton, L. Kruczynski und B.A. Frenz, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 93; J.C. Huffman, L.N. Lewis und K.G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2755.
- 7 W.A. Herrmann, J. Plank, Ch. Bauer, M.L. Ziegler, E. Guggolz und R. Alt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 48 (1982) 1; E.R. Corey, L.F. Dahl und W. Beck, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1202; C.H. Wei, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2384; G. Ciani, L. Garlaschelli, M. Manassero, U. Sartorelli und V.G. Albano, *J. Organomet. Chem.*, 129 (1977) C25; M. Cowie, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 286; C.P. Kubiak, C. Woodcock und R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2119; R.J. Haines, N.D. Steen und R.B. English, *J. Organomet. Chem.*, 238 (1982) C34.
- 8 R. Hill und S.A.R. Knox, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 2622.
- 9 H. Werner und B. Klingert, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 395.
- 10 B. Klingert und H. Werner, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1450.
- 11 J.D. Roberts, *An Introduction to the Analysis of Spin-Spin-Splitting in High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra*, W.A. Benjamin Inc., New York 1961.
- 12 D. Scheutzow, Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg 1982; siehe dazu: S. Castellano und A.A. Bothner-By, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 3863.
- 13 A. Nutton und P.M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.*, 166 (1979) C21.