

METALLOORGANISCHE VERBINDUNGEN DES IRIDIUMS UND RHODIUMS

XXV *. DARSTELLUNG, SPEKTROSKOPIE UND STRUKTURANALYSE EINIGER (2-6- η -1-OXOCYCLOHEXADIENYL)RHODIUM(I)-KOMPLEXE DES TYPUS (η^5 -2,6-t-Bu₂-4-MeC₆H₂O)RhL₂

L. DAHLENBURG ** und N. HÖCK

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 11. September 1984)

Summary

The interaction of 2,6-t-Bu₂-4-MeC₆H₂OLi with several chlororhodium(I) complexes gave the compounds (2,6-t-Bu₂-4-MeC₆H₂O)RhL₂ (2 L = CO, PPh₃ (I); 2 PPh₃ (II); 2 C₂H₄ (III); cyclo-C₈H₁₂ (IV)) containing the phenoxide ion as an η^5 -bonded oxocyclohexadienyl ligand. I–IV have been characterized by IR and NMR spectroscopy, as well as by two X-ray structure determinations of the CO/PPh₃ and cyclo-C₈H₁₂ substituted half-sandwich derivatives I and IV.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von 2,6-t-Bu₂-4-MeC₆H₂OLi mit verschiedenen Chlororhodium(I)-Komplexen führte zu den Verbindungen (2,6-t-Bu₂-4-MeC₆H₂O)RhL₂ (2 L = CO, PPh₃ (I); 2 PPh₃ (II); 2 C₂H₄ (III); cyclo-C₈H₁₂ (IV)), in denen das Phenolat als η^5 -Oxocyclohexadienyl-Ligand gebunden ist. I–IV wurden durch IR- und NMR-Spektroskopie sowie durch zwei Röntgenstrukturanalysen der CO/PPh₃- bzw. cyclo-C₈H₁₂-substituierten Derivate I und IV charakterisiert.

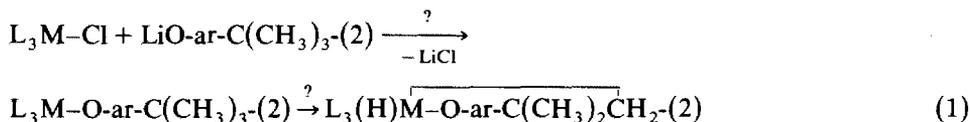
Einleitung

In früheren Mitteilungen dieser Serie berichteten wir u.a. über eine Reihe metalheterocyclischer Iridiumverbindungen, welche wir durch oxidative Benzyl-C-H-

* Setzt die Reihe "Alkyl- und Arylkomplexe des Iridiums und Rhodiums" fort; vorausgehende Mitteilung: L. Dahlenburg, F. Mirzaei und B. Pietsch, *Inorg. Chim. Acta*, 97 (1985) L5.

** Korrespondenzautor.

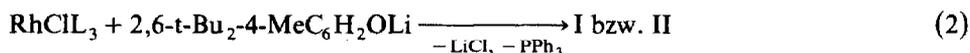
Addition *ortho*-alkylsubstituierter Arylliganden an das Zentralatom aufbauen konnten [1–4]. In Fortführung dieser Arbeiten haben wir nun versucht, durch Wasserstoffabstraktion aus *ortho*-ständigen *t*-Butylgruppen von Phenolato-*O*-Komplexen des allgemeinen Typs $L_3M[-O-ar-C(CH_3)_3-(2)]$ weitere metallacyclische Systeme mit Ir und auch Rh als Heterozentrum zu synthetisieren:



Phenolatoiridium(I)-Derivate $L_3Ir(-OAr)$ wurden u.W. bislang nicht beschrieben. Mit Rh^I als Zentralteilchen existieren in der Literatur zwei derartige Verbindungen: $Rh(-OC_6H_5)(CO)(PPh_3)_2$ (von Vaska aus $RhF(CO)(PPh_3)_2$ und Natriumphenolat dargestellt [5]) und $Rh(-OC_6H_5)(PPh_3)_3$ (von Keim durch Umsetzung von $Rh(CH_3)(PPh_3)_3$ mit Phenol erhalten [6]). Eigene Bemühungen, die im Sinne der angestrebten Reaktionsfolge 1 benötigten *ortho-t*-butylsubstituierten (Phenolato-*O*)metall(I)-Komplexe zu erbringen, blieben im Iridiumsystem ohne jegliches Ergebnis. So liessen sich weder $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ noch $IrCl(PPh_3)_3$ mit dem als Beispiel ausgewählten Lithium-2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenolat zur Reaktion bringen, und auch der Hydridokomplex $IrH(CO)(PPh_3)_3$ sowie verschiedene Alkylderivate $Ir(R)(CO)(PPh_3)_2$ entfalteten gegenüber dem Phenol 2,6-*t*-Bu₂-4-MeC₆H₂OH selbst keinerlei Reaktivität. Chlororhodium(I)-Verbindungen ergaben mit 2,6-*t*-Bu₂-4-MeC₆H₂OLi gleichfalls nicht die nach den Resultaten von Vaska [5] für möglich gehaltenen Phenolato-*O*-Komplexe $L_3Rh[-OC_6H_2Me-(4)-Bu_2^t-(2,6)]$ sondern lieferten die Halbsandwich-Derivate (2-6- η -2,6-*t*-Bu₂-4-MeC₆H₂O)RhL₂, welche Gegenstand dieser Veröffentlichung sind.

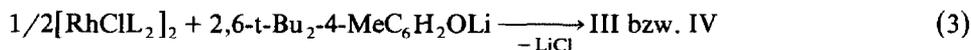
Präparative und Spektroskopische Resultate

(η^5 -2,6-*t*-Bu₂-4-MeC₆H₂O)Rh(CO)(PPh₃) (I) und (η^5 -2,6-*t*-Bu₂-4-MeC₆H₂O)Rh(PPh₃)₂ (II) bildeten sich gemäss



(3 L = 2 PPh₃, CO;
= 3 PPh₃)

(η^5 -2,6-*t*-Bu₂-4-MeC₆H₂O)Rh(C₂H₄)₂ (III), und (η^5 -2,6-*t*-Bu₂-4-MeC₆H₂O)Rh(cyclo-C₈H₁₂) (IV) entstanden auf folgendem Wege:



(2 L = 2 C₂H₄;
= cyclo-C₈H₁₂)

Bei den vier Verbindungen handelt es sich um gelbe (III, IV), gelborange (I) bzw. rostbraune (II) Substanzen, von denen II bereits früher aus [(Me₃Si)₂N]Rh(PPh₃)₂ und 2,6-*t*-Bu₂-4-MeC₆H₂OH erhalten worden ist [7]. Charakterisierende spektroskopische Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Im Infrarot zeigen I–IV zwischen 1500 und 1600 cm^{-1} mehrere mittelstarke bis starke Banden, welche den mit $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Ringschwingungen gekoppelten C–O-Valenzabsorptionen des Sandwichliganden zuzuordnen sind. Die beobachteten $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Wellenzahlen sind gegenüber der des freien Phenols (1255 cm^{-1}) stark erhöht. Sie weisen demzufolge auf deutliche Doppelbindungsanteile in der Phenolat-C \equiv O-Funktion hin. Die mit der Ausbildung von CO- π -Bindungsanteilen einhergehende mesomere Verschiebung von Ladungsdichte in das Ring-Orbitalsystem manifestiert sich in der an I, III und IV beobachteten starken Hochfeldverschiebung des ^{13}C -NMR-Signals des zum CO-Fragment *para*-ständigen Kohlenstoffatoms, die relativ zur Benzolresonanz etwa -35 ppm ausmacht!

Die sich in diesen Befunden bereits andeutende cyclohexadienonyl- bzw. oxocyclohexadienylartige Koordination des Phenolations wurde auf IR-spektroskopischen Weg auch für die wenigen anderen beschriebenen Vertreter dieser Klasse von Halbsandwichkomplexen abgeleitet, von denen bislang nur die Verbindungen ($\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}$)RuH(PPh $_3$) $_2 \cdot n\text{Solv}$ bzw. ($\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}$)Rh(PPh $_3$) $_2 \cdot n\text{Solv}$ (Solv = C $_6\text{H}_5\text{OH}$ und/oder C $_6\text{H}_5\text{Me}$ und MeOH) [9], [($\eta^2\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}$)M(C $_5\text{Me}_5$)]PF $_6$ (M = Rh, Ir) [10] und ($\eta^5\text{-3,5-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$)Cr(CO) $_2$ (allyl) (R = H, Me) [11] sowie des bereits oben genannte Rhodiumderivat II bekannt waren. Für das Benzolsolvat von II, II $\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, sowie für ($\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}$)RuH(PPh $_3$) $_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ existieren auch kurz mitgeteilte strukturanalytische Ergebnisse [7,12], welche die 2–6- η -1-Oxocyclohexadienyl-Koordination der Phenolationen bekräftigen: die CO-Bindungslängen sind gegenüber der einer reinen Einfachbindung reduziert; die Sandwichliganden weisen eine angenäherte Bootkonformation mit *exo*-orientierten CO-Gruppen auf; die CC-Bin-

TABELLE 1
AUSGEWÄHLTE IR- UND NMR-DATEN

	I	II	III	IV
$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{O}) (\text{cm}^{-1})^a$	1576s ^b 1589m	1571m 1590m	1520s 1551m 1572m	1532m 1555s
$\delta(^{13}\text{C})^c$				
CH $_3$	17.6	nicht	18.9	18.2
C(CH $_3$) $_3$	30.7	gemessen	29.4	29.9
C(CH $_3$) $_3$	35.0		36.3	35.6
<i>para</i> -C	89.7		91.6 (6)	88.9 (5)
<i>ortho</i> -C	105.6		104.3 (4)	103.1 (4)
<i>meta</i> -C	124.0 (6)		119.4	118.3 (3)
<i>ipso</i> -C ^d	^e		^e	166.3
C $_2$ H $_4$			49.4 (13)	
C $_8$ H $_{12}$ -CH $_2$				32.1
C $_8$ H $_{12}$ -CH				72.6 (13)
$\delta(^{31}\text{P})^f$	17.7 (200)	47.3 (213) ^g 52.7 (244) ^g		

^a Nujolverreibungen oder KBr-Presslinge. ^b $\nu(\text{CO})$ 1957 cm^{-1} . ^c 20.15 MHz-Spektren; I in CD $_2$ Cl $_2$, III in (CD $_3$) $_2$ CO, IV in C $_6$ D $_6$; TMS als externer Standard; Signalzuordnung aufgrund relativer Intensitäten sowie durch "attached proton test"-Experimente [8]; beobachtete Rh–C-Kopplungen (in Hz) in Klammern. ^d *ipso*-C: quartäres O-substituiertes C-Atom des Sandwichliganden; *ortho*/*meta*/*para*-Zuordnung entsprechend. ^e Nicht beobachtet. ^f 36.44 MHz-Spektren; I in Benzol, II in Toluol; H $_3$ PO $_4$ als externer Standard; $^1J(\text{Rh-P})$ (in Hz) in Klammern. ^g $^2J(\text{PP})$ 45 Hz.

lungslängen im Ring des Komplexes II sollen den gleichen Gang zeigen wie die des Cyclohexadienylderivats ($\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7$)Mn(CO)₃ [13]. Da für ($\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}$)RuH(PPh₃)₂ · 2C₆H₅OH keine detaillierten Strukturdaten publiziert wurden, und da die für II · 2C₆H₆ erhaltenen Bindungsparameter aufgrund ihrer hohen Standardabweichungen nur bedingte Aussagekraft besitzen, haben wir uns um präzisere Strukturresultate bemüht und die gut kristallisierenden Verbindungen I und IV mit Beugungsmethoden untersucht.

Strukturanalysen

Einkristalle des Komplexes I mit der analytischen Zusammensetzung C₃₄H₃₈O₂PRh · Toluol (I · C₇H₈) wurden aus Toluol/Hexan bei 0°C erhalten. Verbindung IV kristallisierte bei -15°C als H-verbrücktes Solvat (cyclo-

TABELLE 2
RÖNTGENOGRAPHISCHE DATEN

	I · C ₇ H ₈	IV · C ₁₅ H ₂₄ O
Summenformel	C ₄₁ H ₄₆ O ₂ PRh (704.70)	C ₃₈ H ₅₀ O ₂ Rh (650.80)
Raumgruppe	monoklin <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	monoklin <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zellparameter:		
<i>a</i> (pm)	1584.8(9)	1515.8(8)
<i>b</i> (pm)	1321.6(9)	1019.5(7)
<i>c</i> (pm)	1900.6(7)	2339(1)
β (°C)	110.82(4)	101.85(4)
<i>V</i> (× 10 ⁶ pm ³)	3721	3538
Moleküle je Zelle	4	4
Dichte (g cm ⁻³)	1.258	1.222
λ (Mo-K α) (pm)	71.069	71.069
μ (Mo-K α) (cm ⁻¹)	4.67	4.47
Kristallgrösse (mm × mm × mm)	0.3 × 0.3 × 0.4	0.2 × 0.3 × 0.4
Streubereich	2° ≤ 2 θ ≤ 50°	3° ≤ 2 θ ≤ 50°
Anzahl der Reflexe:		
-gesammelt	7184	6824
-systematisch abwesend	329	398
-symmetrieunabhängig	6602	6262
-signifikant ($F_0 > 3\sigma(F_0)$)	5361	4808
-unterdrückt ($ F_0 \leq F_c $)	011, 111, -112	020, 101, 002
-benutzt	5358	4805
	jeweils LP-korrigiert, keine Absorptionskorrekturen	
Lösung	jeweils Patterson-Synthese	
Verfeinerung	jeweils Vollmatrix; anisotrope thermische Parameter; H-Atome in berechneten Positionen, <i>d</i> (C-H), 0.96 pm ^a	
<i>R</i> -Werte <i>R</i> , <i>R</i> _w , <i>R</i> _g nach [16]	0.049, 0.056, 0.077	0.059, 0.046, 0.042
Anzahl der Parameter	378	377
Gewichtssetzung:		
$w = 1/[\sigma^2(F_0) + gF_0^2]$	<i>g</i> = 0.0026	<i>g</i> = 0.0

^a C-Atome des Solvat-Toluols von I · C₇H₈ isotrop; das Brücken-H-Atom von IV · C₁₅H₂₄O wurde zunächst auf halber Distanz zwischen O(1) und O(2) geometrisch erzeugt und dann verfeinert (vgl. Tab. 4).

C_8H_{12})Rh[2,6-t-Bu₂-4-MeC₆H₂O ... HOC₆H₂Me-(4)-Buⁱ-(2,6)] (IV · C₁₅H₂₄O) aus der Toluol-Mutterlauge eines Reaktionsansatzes. Der Gang und die wesentlichen Ergebnisse der an den so gewonnenen Materialien durchgeführten Strukturbestimm-

TABELLE 3

ATOMKOORDINATEN UND TEMPERATURFAKTOREN $U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ BZW. U_{iso} (SOLVAT-C-ATOME Ct(1)–Ct(7)) VON I · C₇H₈

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{eq}
Rh	0.26366(2)	0.41136(2)	0.19939(2)	0.0391(4)
P	0.34864(8)	0.41906(8)	0.32415(6)	0.0407(10)
O	0.4376(3)	0.4153(3)	0.1735(3)	0.074(4)
O(1)	0.1183(3)	0.2710(3)	0.0278(2)	0.074(4)
C	0.3696(3)	0.4107(3)	0.1822(3)	0.048(4)
C(1)	0.1342(3)	0.3294(4)	0.0820(3)	0.053(5)
C(2)	0.1315(3)	0.2966(4)	0.1557(3)	0.050(4)
C(3)	0.1239(3)	0.3719(4)	0.2044(3)	0.048(4)
C(4)	0.1261(3)	0.4780(4)	0.1911(3)	0.047(4)
C(5)	0.1460(3)	0.5078(4)	0.1280(3)	0.050(5)
C(6)	0.1639(3)	0.4350(4)	0.0798(3)	0.048(4)
C(7)	0.1225(4)	0.1832(4)	0.1713(3)	0.062(5)
C(71)	0.0281(5)	0.1480(6)	0.1227(4)	0.092(9)
C(72)	0.1368(5)	0.1633(5)	0.2533(4)	0.080(7)
C(73)	0.1952(5)	0.1206(5)	0.1530(4)	0.079(7)
C(8)	0.1864(4)	0.4716(4)	0.0116(3)	0.061(5)
C(81)	0.2480(5)	0.3986(5)	−0.0087(4)	0.080(7)
C(82)	0.0961(4)	0.4803(7)	−0.0555(3)	0.088(8)
C(83)	0.2342(6)	0.5749(5)	0.0251(4)	0.095(9)
C(9)	0.1037(4)	0.5526(5)	0.2406(3)	0.064(6)
C(11)	0.4045(3)	0.3031(3)	0.3695(3)	0.050(4)
C(12)	0.4379(4)	0.2906(4)	0.4460(3)	0.067(6)
C(13)	0.4828(5)	0.2015(6)	0.4775(4)	0.091(8)
C(14)	0.4945(5)	0.1258(6)	0.4335(4)	0.099(9)
C(15)	0.4629(5)	0.1393(5)	0.3585(4)	0.093(8)
C(16)	0.4164(4)	0.2249(4)	0.3251(3)	0.069(6)
C(21)	0.2880(3)	0.4607(4)	0.3845(2)	0.045(4)
C(22)	0.2322(3)	0.3914(4)	0.4023(3)	0.051(5)
C(23)	0.1798(4)	0.4216(5)	0.4438(3)	0.065(6)
C(24)	0.1814(4)	0.5210(5)	0.4658(3)	0.066(6)
C(25)	0.2353(4)	0.5897(4)	0.4484(5)	0.069(6)
C(26)	0.2894(4)	0.5599(4)	0.4086(3)	0.057(5)
C(31)	0.4408(3)	0.5095(4)	0.3427(2)	0.045(4)
C(32)	0.4215(4)	0.6046(4)	0.3080(3)	0.056(5)
C(33)	0.4891(4)	0.6763(4)	0.3200(3)	0.068(6)
C(34)	0.5775(4)	0.6541(5)	0.3653(3)	0.067(6)
C(35)	0.5963(4)	0.5589(5)	0.3976(3)	0.066(6)
C(36)	0.5294(3)	0.4882(4)	0.3881(3)	0.058(5)
Ct(1)	0.7571(5)	0.1706(7)	0.8087(6)	0.169(2)
Ct(2)	0.8306(5)	0.1923(7)	0.8737(6)	0.169(2)
Ct(3)	0.9180(5)	0.1897(7)	0.8723(6)	0.169(2)
Ct(4)	0.9318(5)	0.1656(7)	0.8057(6)	0.169(2)
Ct(5)	0.8582(5)	0.1439(7)	0.7406(6)	0.169(2)
Ct(6)	0.7708(5)	0.1465(7)	0.7421(6)	0.169(2)
Ct(7)	0.6993(8)	0.1145(10)	0.6783(8)	0.169(2)

mungen sind in den Tabellen 2–5 sowie in Fig. 1 und 2 festgehalten. Ergänzendes Material kann beim Korrespondenzautor angefordert werden.

Die Bindung eines $(\text{Ph}_3\text{P})(\text{OC})\text{Rh}$ - bzw. eines $(\text{cyclo-C}_8\text{H}_{12})\text{Rh}$ -Fragments an das π -Elektronensystem des Phenolations hat, in Übereinstimmung mit den oben skizzierten strukturanalytischen Befunden, einen augenfälligen Einfluss auf die

TABELLE 4

ATOMKOORDINATEN UND TEMPERATURFAKTOREN $U_{\text{eq}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ VON IV·
 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}^a$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Rh	0.26938(3)	-0.05940(5)	0.57027(2)	0.0463(4)
O(1)	0.4408(2)	-0.0001(3)	0.7018(2)	0.054(4)
O(2)	0.5588(2)	-0.0712(5)	0.8063(2)	0.059(5)
C(11)	0.3617(3)	0.0055(5)	0.6720(2)	0.040(5)
C(12)	0.3323(3)	0.1141(5)	0.6311(2)	0.039(5)
C(13)	0.2400(3)	0.1353(5)	0.6100(2)	0.039(5)
C(14)	0.1745(3)	0.0450(6)	0.6179(2)	0.043(5)
C(15)	0.2037(3)	-0.0703(6)	0.6495(2)	0.046(6)
C(16)	0.2952(3)	-0.0965(5)	0.6739(2)	0.038(5)
C(120)	0.4010(4)	0.2217(6)	0.6241(2)	0.052(6)
C(121)	0.3623(4)	0.3196(6)	0.5761(3)	0.091(9)
C(122)	0.4882(4)	0.1657(6)	0.6102(3)	0.076(8)
C(123)	0.4256(4)	0.2989(5)	0.6820(3)	0.072(8)
C(140)	0.0745(3)	0.0695(6)	0.5964(2)	0.064(7)
C(160)	0.3215(4)	-0.2209(6)	0.7110(3)	0.055(7)
C(161)	0.3441(4)	-0.1814(6)	0.7754(2)	0.078(8)
C(162)	0.4028(4)	-0.2883(5)	0.6940(3)	0.080(9)
C(163)	0.2462(4)	-0.3234(6)	0.7027(3)	0.078(8)
C(21)	0.6452(3)	-0.0324(5)	0.8321(2)	0.039(5)
C(22)	0.7200(3)	-0.0850(5)	0.8130(2)	0.040(5)
C(23)	0.8046(3)	-0.0430(5)	0.8421(2)	0.044(5)
C(24)	0.8175(3)	0.0449(6)	0.8883(2)	0.045(6)
C(25)	0.7433(3)	0.0894(5)	0.9068(2)	0.044(6)
C(26)	0.6561(3)	0.0518(5)	0.8797(2)	0.040(5)
C(220)	0.7093(4)	-0.1822(5)	0.7620(2)	0.048(6)
C(221)	0.6577(4)	-0.3048(5)	0.7758(2)	0.067(7)
C(222)	0.6603(3)	-0.1186(5)	0.7041(2)	0.057(7)
C(223)	0.8014(4)	-0.2284(6)	0.7509(2)	0.071(8)
C(240)	0.9111(3)	0.0881(6)	0.9176(2)	0.065(7)
C(260)	0.5705(4)	0.1073(6)	0.9019(2)	0.064(7)
C(261)	0.5145(4)	0.1938(7)	0.8555(3)	0.094(10)
C(262)	0.5124(4)	-0.0117(6)	0.9184(3)	0.089(9)
C(263)	0.6020(4)	0.1899(7)	0.9604(3)	0.090(9)
C(81)	0.3444(5)	-0.0379(9)	0.5008(3)	0.102(11)
C(82)	0.3764(4)	-0.1493(9)	0.5363(3)	0.088(10)
C(83)	0.3530(7)	-0.2846(9)	0.5144(2)	0.139(15)
C(84)	0.2567(6)	-0.3254(8)	0.5073(4)	0.127(14)
C(85)	0.1978(5)	-0.2245(10)	0.5265(4)	0.111(13)
C(86)	0.1691(5)	-0.1120(10)	0.4955(3)	0.103(12)
C(87)	0.1911(7)	-0.0849(12)	0.4402(4)	0.162(18)
C(88)	0.2862(7)	-0.0479(12)	0.4412(3)	0.150(16)

^a Parameter des Brückenwasserstoffatoms H: $x/a = 0.537(3)$, $y/b = -0.036(6)$, $z/c = 0.777(2)$; $U_{\text{iso}} = 0.07(2)$.

TABELLE 5

AUSGEWÄHLTE INTERATOMARE ABSTÄNDE (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°)

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Winkel
<i>I</i> ·C ₇ H ₈					
Rh-P	227.5(2)	C-O	114.9(7)	P-Rh-C	86.9(2)
Rh-C	182.1(6)	C(1)-O(1)	123.9(6)	Rh-C-O	176.2(4)
Rh-C(1)	266.5(5)	C(1)-C(2)	148.2(7)	C(1)-C(2)-C(3)	117.2(5)
Rh-C(2)	247.9(5)	C(1)-C(6)	147.8(7)	C(2)-C(3)-C(4)	124.9(5)
Rh-C(3)	230.9(5)	C(2)-C(3)	139.2(7)	C(3)-C(4)-C(5)	117.0(5)
Rh-C(4)	230.4(5)	C(3)-C(4)	142.8(7)	C(4)-C(5)-C(6)	121.2(5)
Rh-C(5)	226.7(4)	C(4)-C(5)	140.0(8)	C(1)-C(6)-C(5)	118.8(5)
Rh-C(6)	228.2(4)	C(5)-C(6)	142.4(7)	C(2)-C(1)-C(6)	114.8(4)
<i>IV</i> ·C ₁₃ H ₂₄ O					
Rh-C(81)	217.8(9)	C(11)-C(12)	147.0(7)	C(81)-Rh-C(85)	90.8(3)
Rh-C(82)	215.2(8)	C(11)-C(16)	145.5(7)	C(82)-Rh-C(86)	93.1(3)
Rh-C(85)	214.6(9)	C(12)-C(13)	140.2(7)	O(1)-H-O(2)	157(6)
Rh-C(86)	213.7(7)	C(13)-C(14)	139.4(7)	C(11)-C(12)-C(13)	119.5(5)
Rh-C(11)	258.6(5)	C(14)-C(15)	141.1(8)	C(12)-C(13)-C(14)	122.5(5)
Rh-C(12)	234.7(5)	C(15)-C(16)	141.3(6)	C(13)-C(14)-C(15)	117.7(7)
Rh-C(13)	227.5(5)	C(21)-C(22)	140.8(7)	C(14)-C(15)-C(16)	123.1(5)
Rh-C(14)	225.9(5)	C(21)-C(26)	138.9(7)	C(11)-C(16)-C(15)	118.8(5)
Rh-C(15)	227.9(5)	C(22)-C(23)	139.0(6)	C(12)-C(11)-C(16)	116.0(5)
Rh-C(16)	240.5(5)	C(23)-C(24)	138.6(7)		
C(11)-O(1)	125.9(5)	C(24)-C(25)	136.4(7)		
O(1)-H	208(6)	C(25)-C(26)	139.8(6)		
O(2)-H	78(5)				
C(21)-O(2)	138.2(6)				

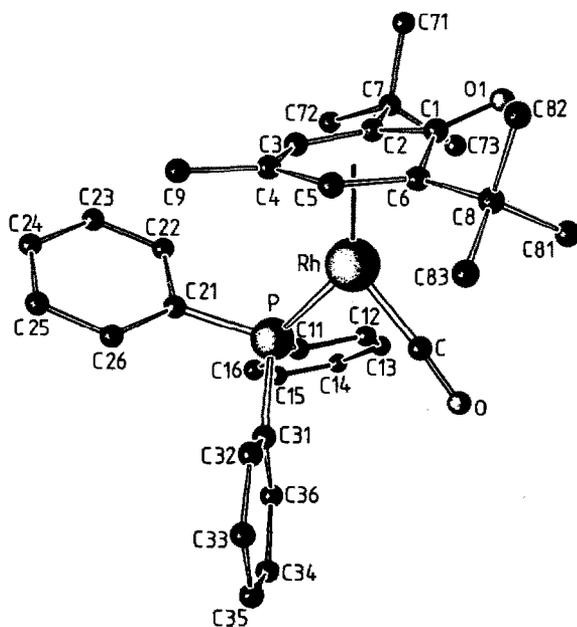


Fig. 1. Ansicht und Atombezeichnung des Moleküls I.

Konformation des Rings, der im Komplex nicht planar vorliegt sondern entlang der die beiden *t*-butylsubstituierten C-Atome verbindenden Achse gefaltet ist. Als Folge dieser Faltung werden bei $I \cdot C_7H_8$ vier relativ kurze Rh–C-Abstände zu den Ring-Kohlenstoffen C(3)–C(6), ein mittellanger Abstand zu C(2) sowie ein stark gedehnter Abstand zu C(1) beobachtet. $IV \cdot C_{15}H_{24}O$ zeigt gleichfalls einen sehr aufgeweiteten Kontakt zwischen Zentralmetall und C(O)-Kohlenstoff; ferner eine "kurze" Rh–*para*-C-Bindung (225.9 pm), zwei nur wenig längere Rh–*meta*-C-Abstände (227.5 und 227.9 pm) sowie schliesslich zwei mit 234.7 und 240.5 pm "mittellange" Rh–*ortho*-C-Bindungen. Dieser systematische Gang der Metall–Kohlenstoff-Bindungslängen entspricht exakt der Situation, die am η^5 -Cyclohexadienylkomplex $(C_6H_7)Mn(CO)_3$ angetroffen wird [13]. Es überrascht daher nicht, dass auch die CC-Abstände im Ring, 145.5–148.2 pm für *d*[*ortho*-C–C(O)] sowie 139.4–142.8 pm für die *ortho*-, *meta*- und *para*-C-Atome untereinander vergleichsweise so sind wie im η^5 - C_6H_7 -Komplex: der durchschnittliche Abstand der Dienyl-Kohlenstoffe untereinander beträgt dort 140 pm, während die von der Methylengruppe ausgehenden C–C-Bindungen 151 pm lang sind. Diese Gegenüberstellung der Strukturdaten stützt die bereits von anderer Seite gegebene Formulierung dieser Sandwichsysteme als η^5 -Oxocyclohexadienyl-Komplexe [7,9,10,11], zumal auch die CO-Bindungen in der Phenolat-Funktion sowohl für $I \cdot C_7H_8$ wie auch für $IV \cdot C_{15}H_{24}O$ recht kurz ausfallen: mit 123.9 und 125.9 pm

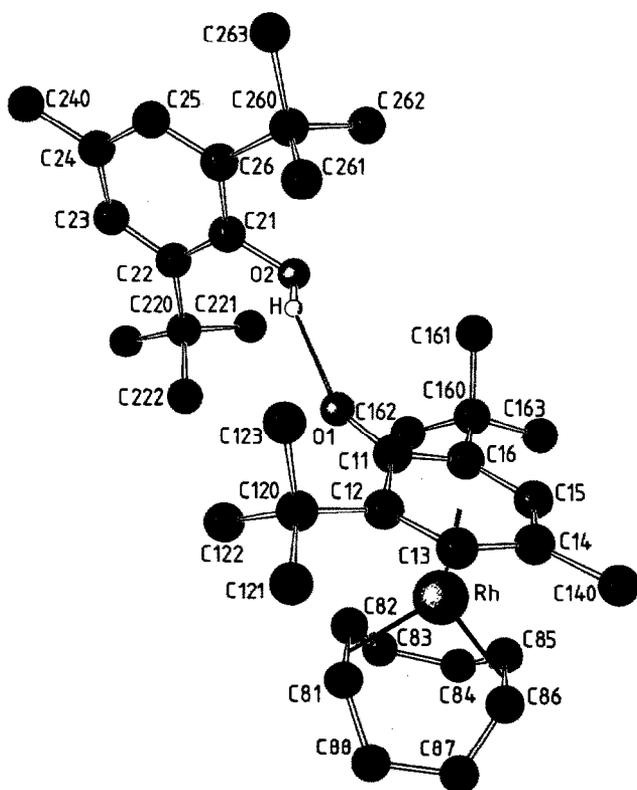


Fig. 2. Ansicht und Atombezeichnung des Moleküls $IV \cdot C_{15}H_{24}O$.

bewegen sie sich am unteren Ende des von $d(\text{Keton-C=O})$, ca. 122 pm, und $d(\text{Phenol-C-O})$, ca. 138 pm (vgl. C(21)–O(2) in Tab. 5), begrenzten Intervalls.

Aufschlussreich ist es schliesslich noch, die hier beobachteten Bindungsparameter denen der Tetraphenylborato-Derivate ($\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{BPh}_3$) RhL_2 (2 L = 2 P(OMe) $_3$ [14], Ph $_2$ P(CH $_2$) $_2$ PPh $_2$ [15]) gegenüberzustellen. Diese Verbindungen sind den π -Phenolatokomplexen in dem Sinne analog, dass der BPh $_3$ -Substituent das formal isoelektronische Phenolat-O-Atom ersetzt. Allerdings können vom Triphenylbor-Rest keine π -Elektronen mesomer in das Orbitalsystem des koordinierten Phenylringes übertragen werden, so dass η^5 -cyclohexadienylartige Strukturmerkmale bei den Tetraphenylborato-Verbindungen entfallen sollten. Tatsächlich zeigen diese Komplexe eine η^6 -Koordination des Ringes mit Rh–C-Bindungen, welche mit Atomabständen von ca. 228–244 pm etwa so lang sind, wie sie an den hier beschriebenen Komplexen für die Bindungen zwischen Zentralmetall und den fünf koordinierten Ring-Kohlenstoffen angetroffen werden.

Experimentelles

Alle Arbeiten unter Inertgas (N $_2$, Ar) in trockenen und luftfreien Lösemitteln. IR-Spektren: Perkin–Elmer 325. ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WP 80. ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker WH 90. Einkristallstrukturen: Syntex P2 $_1$. Bestimmung der Gitterkonstanten durch Verfeinerung der Diffraktometermesswerte von 14 (I · C $_7$ H $_8$) bzw. 17 (IV · C $_{15}$ H $_{24}$ O) Reflexen höherer Ordnung; Sammlung der Intensitätsdaten durch $\theta/2\theta$ -Abtastung; Überprüfung von Kristall- und Instrumentstabilität durch Kontrolle dreier Testreflexe nach jeweils 97 Messwerten. Rechenprogramme SHELX [16] und SCHAKAL [17].

(2-6- η -2,6-t-Bu $_2$ -4-MeC $_6$ H $_2$ O)Rh(CO)(PPh $_3$) (I)

3.45 g (5.0 mmol) RhCl(CO)(PPh $_3$) $_2$ wurden in 200 ml Toluol gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur mit 2.25 g (3.7 mmol) [2,6-t-Bu $_2$ -4-MeC $_6$ H $_2$ OLi(OEt) $_2$][18] in 300 ml des gleichen Lösemittels versetzt. Anschliessend wurde 3 h auf 80°C erwärmt und danach im Vakuum auf ca. 100 ml eingengt. Es wurde dann über G 4 filtriert, auf etwa 5–10 ml Restvolumen weiter eingengt und erneut filtriert. Zum Filtrat wurde unter kräftigem Rühren Hexan getropft, wobei I als orangegelber Feststoff ausfiel, welcher mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausb.: 2.3 g (75%). Gef.: C, 65.98; H, 6.21. C $_{34}$ H $_{38}$ O $_2$ PRh (612.56) ber.: C, 66.67; H, 6.25%.

(2-6- η -2,6-t-Bu $_2$ -4-MeC $_6$ H $_2$ O)Rh(PPh $_3$) $_2$ (II)

Eine Lösung von 1.85 g (2.0 mmol) RhCl(PPh $_3$) $_3$ und 1.15 g (1.9 mmol) [2,6-t-Bu $_2$ -4-MeC $_6$ H $_2$ OLi(OEt) $_2$] $_2$ in 200 ml Toluol wurde 15 h bei 50°C gerührt. Dann wurde auf die Hälfte eingengt, über G 4 filtriert und das Filtrat bis auf etwa 30 ml eingedampft. Nach erneuter Filtration wurde im Vakuum zur Trockne gebracht und der verbliebene Rückstand mit ca. 10 ml Toluol extrahiert. Es wurde dann mit 80 ml Hexan versetzt, 15 min gerührt und noch einmal filtriert. Durch langsames Eindampfen des Filtrats wurden 0.45 g (27%) rostbraunes II gewonnen, das mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Gef.: C, 72.22; H, 6.54. C $_{51}$ H $_{53}$ OP $_2$ Rh (846.84) ber.: C, 72.34; H, 6.31%.

(2-6-η-2,6-t-Bu₂-4-MeC₆H₂O)Rh(C₂H₄)₂ (III)

Die Suspension von 0.97 g (2.5 mmol) $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ in 300 ml Benzol wurde auf etwa 8–10°C gekühlt und mit 2.25 g (3.7 mmol) des dimeren Lithiumphenolats in 150 ml Benzol versetzt. Unter Rühren liess man langsam auf Raumtemperatur kommen, engte dann auf 100 ml ein und filtrierte (G 4-Fritte). Das Filtrat wurde im Vakuum langsam weiter eingedampft, wobei sich III als gelber Feststoff abschied, der abgesaugt, mit wenig Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausb.: 0.90 g (48%). Gef.: C, 60.80; H, 8.32. $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{ORh}$ (378.36) ber.: C, 60.32; H, 8.26%.

(2-6-η-2,6-t-Bu₂-4-MeC₆H₂O)Rh(cyclo-C₈H₁₂)₂ (IV)

2.47 g (5.0 mmol) $[\text{RhCl}(\text{cyclo-C}_8\text{H}_{12})]_2$ und 3.65 g (6.0 mmol) $[2,6\text{-t-Bu}_2\text{-4-MeC}_6\text{H}_2\text{OLi}(\text{OEt}_2)]_2$ in 500 ml Toluol wurden 3 h bei 80°C gerührt. Nach Einengen auf 100 ml wurde über G 4 filtriert. Anschliessend wurde bis auf 20 ml weiter eingeeengt und erneut filtriert. Beim weiteren Abziehen des Lösemittels kristallisierten 1.80 g (42%) gelbes IV. Gef.: C, 64.20; H, 8.56. $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{ORh}$ (430.44) ber.: C, 64.18; H, 8.20%.

Dank

Wir danken der Firma Degussa, Hanau, für eine grosszügige Chemikalienspende.

Literatur

- 1 L. Dahlenburg, V. Sinnwell und D. Thoennes, Chem. Ber., 111 (1978) 3367; K. von Deuten und L. Dahlenburg, Trans. Met. Chem., 5 (1980) 222.
- 2 L. Dahlenburg und F. Mirzaei, J. Organomet. Chem., 251 (1983) 103.
- 3 L. Dahlenburg, J. Organomet. Chem., 251 (1983) 215.
- 4 E. Arpac und L. Dahlenburg, Chem. Ber., zur Veröffentlichung eingereicht.
- 5 L. Vaska und J. Peone, Jr., J. Chem. Soc., Sect. D, (1971) 418.
- 6 W. Keim, J. Organomet. Chem., 14 (1968) 179.
- 7 B. Cetinkaya, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, S. Torrioni, J.L. Atwood, W.E. Hunter und M.J. Zaworotko, J. Organomet. Chem., 188 (1980) C31.
- 8 L.S. Patt und J.N. Shoolery, J. Magn. Res., 46 (1982) 535.
- 9 D.J. Cole-Hamilton, R.J. Young und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1976) 1995.
- 10 C. White, S.J. Thompson und P.M. Maitlis, J. Organomet. Chem., 127 (1977) 415.
- 11 W.S. Trahanowsky und R.A. Hall, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 4850.
- 12 J.C. McConway und A.C. Skapski, unveröffentlicht; zitiert in Ref. 9.
- 13 M.R. Churchill und F.R. Scholer, Inorg. Chem., 8 (1969) 1950.
- 14 M.J. Nolte und G. Gafner, Acta Cryst., B 30 (1974) 738.
- 15 P. Albano, M. Aresta und M. Manassero, Inorg. Chem., 19 (1980) 1069.
- 16 G. Sheldrick, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976).
- 17 E. Keller, SCHAKAL, ein FORTRAN-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Freiburg (1981).
- 18 B. Cetinkaya, I. Gümürkü, M.F. Lappert, J.L. Atwood und R. Shakir, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 2086.