

Preliminary communication

SYNTHESE UND KRISTALLSTRUKTUR VON HETEROMETALL-ZWEIKERNKOMPLEXEN MIT VINYLIDEN-BRÜCKENLIGANDEN

H. WERNER*, F.J. GARCIA ALONSO, H. OTTO,

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

K. PETERS und H.G. VON SCHNERING

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 26. März 1985)

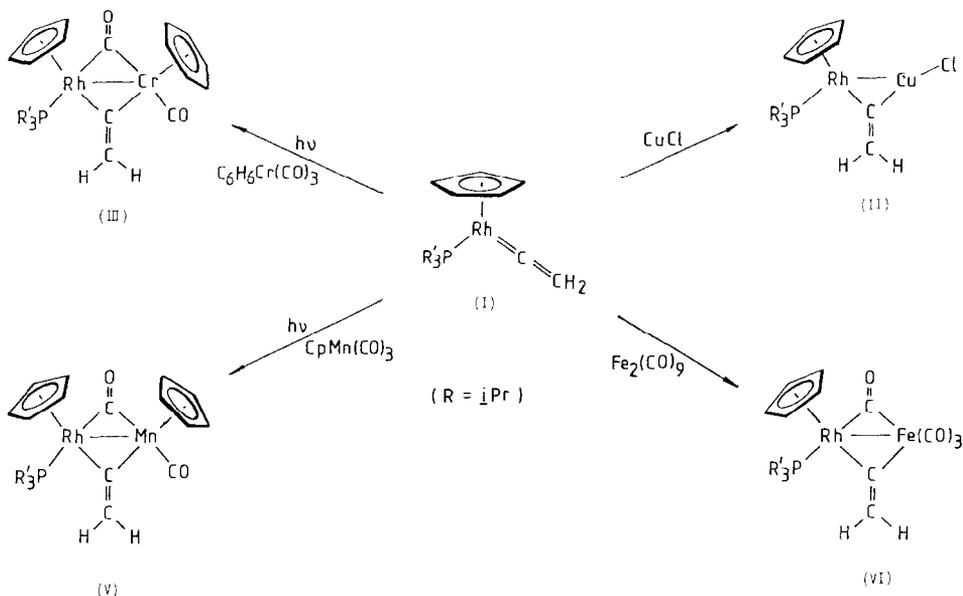
Summary

The complex $C_5H_5(PPr_3)Rh=C=CH_2$ reacts with $C_6H_6Cr(CO)_3$ upon UV irradiation, and with $C_5H_5Mn(CO)_2THF$ and $Fe_2(CO)_9$ at room temperature, to give the heterometallic dinuclear complexes $C_5H_5(PPr_3)Rh(\mu-C=CH_2)(\mu-CO)ML$ (III: $ML = Cr(CO)C_6H_6$; V, $ML = Mn(CO)C_5H_5$; VI: $ML = Fe(CO)_3$). The crystal structures of V and VI have been determined.

Im Rahmen unserer Arbeiten über nucleophile Halbsandwich-Komplexe des Typs C_5H_5MLL' ($M = Co, Rh, Ir$) [1] hatten wir kürzlich auch einen einfachen Zugang zu Vinylidenrhodium-Verbindungen $C_5H_5(PPr_3)Rh=C=CHR$ ($R = H, Me, Ph$) gefunden [2–4]. Die dabei eingesetzten 1-Alkine $HC\equiv CR$ werden nach Koordination am Metall über Alkynyl(hydrido)metall-Zwischenstufen [2, 5] in die isomeren Vinylidene $C=CHR$ überführt. Wie die Röntgenstrukturanalyse von $C_5H_5(PPr_3)Rh=C=CHPh$ zeigt [2], liegt ein kumuliertes π -Elektronensystem vor, das sich durch eine sehr kurze Bindung zwischen dem Rhodium und dem α -C-Atom des Phenylvinylidens auszeichnet. Dies erklärt zugleich auch, warum die $Rh=C$ - und nicht die $C=C$ -Bindung der Komplexe $C_5H_5(PPr_3)Rh=C=CHR$ die bevorzugte Angriffsstelle für Elektrophile ist. Über einige Beispiele, die diese Aussage belegen, haben wir berichtet [1, 3].

Die Zufallsentdeckung, dass auch $CuCl$ unter Addition an der $Rh=C$ -Bindung von $C_5H_5(PPr_3)Rh=C=CH_2$ (I) zu der Heterometall-Zweikernverbindung $C_5H_5(PPr_3)Rh(\mu-C=CH_2)CuCl$ (II) reagiert [6], nahmen wir zum Anlass, auch die Reaktivität von I gegenüber 16-Elektronen-Fragmenten wie z.B. $Fe(CO)_4$, $Mn(CO)_2C_5H_5$ und $Cr(CO)_2C_6H_6$ zu untersuchen. Sowohl Antonova, Kolobova et al. [7, 8] wie auch Berke [9] hatten bereits einkernige substituierte Man-

gan-, Rhenium- und Eisen-Komplexe der Zusammensetzung $L_nM=C=CHR$ ($R = Ph, CO_2Me$) mit geeigneten Reaktionspartnern wie z.B. $M(CO)_6$ ($M = Mo, W$) oder $C_5H_5M(CO)_3$ ($M = Mn, Re$) unter UV-Bestrahlung umgesetzt und entsprechende Zweikernkomplexe mit verbrückenden $C=CHR$ -Einheiten isoliert. Mit unsubstituiertem Vinyliden in der Brücke war bisher erst ein Beispiel einer Heterometall-Zweikernverbindung, nämlich $(dppm)Pt(\mu-C=CH_2)W(CO)_5$ ($dppm = CH_2(PPh_2)_2$), bekannt [10].



Der Komplex I reagiert mit $C_6H_6Cr(CO)_3$ bei 4-stündiger Bestrahlung in Benzol in ca. 30% Ausbeute zu der tiefroten, luftempfindlichen Zweikernverbindung $C_5H_5(PPR_3^i)Rh(\mu-C=CH_2)(\mu-CO)Cr(CO)C_6H_6$ (III) (siehe Schema 1). Als Nebenprodukt entsteht der Komplex $C_6H_6Cr(CO)_2PPR_3^i$ (VI), der chromatographisch von III abgetrennt werden kann. Die Photolyse einer Benzol-Lösung von $C_6H_6Cr(CO)_3$ in Gegenwart einer äquimolaren Menge Triisopropylphosphan ergibt nahezu quantitativ IV (gelbe, luftstabile Kristalle, Schmp. $92^\circ C$ (Zers.); IR (THF): $\nu(CO)$ 1881, 1827 cm^{-1}). Zur Synthese der zu III strukturanalogen Verbindung $C_5H_5(PPR_3^i)Rh(\mu-C=CH_2)(\mu-CO)Mn(CO)C_5H_5$ (V) empfiehlt es sich, zuerst auf photochemischem Wege das Solvens-Addukt $C_5H_5Mn(CO)_2THF$ herzustellen und dieses mit I ohne weitere Bestrahlung in Benzol/THF umzusetzen. Nach chromatographischer Reinigung an Al_2O_3 (Woelm, Akt. stufe V) und Umkristallisation aus THF/Pentan werden rote, kurzzeitig luftstabile Kristalle isoliert (Ausbeute 22%). Sehr ähnliche Eigenschaften besitzt der (Rh-Fe)-Komplex $C_5H_5(PPR_3^i)Rh(\mu-C=CH_2)(\mu-CO)Fe(CO)_3$ (VI), der bei der Umsetzung von I mit $Fe_2(CO)_9$ in THF in 38% Ausbeute entsteht.

Die Zusammensetzung der heterometallischen Zweikernverbindungen III, V und VI ist durch Elementaranalysen, Molmassebestimmungen (für III) und Massenspektren (für V und VI) gesichert. Die IR-, 1H - und ^{13}C -NMR-Daten sind in Tab. 1 und 2 zusammengefasst. Für die CH_3 -Protonen der Triisopropylphos-

(Fortsetzung s. S. C9)

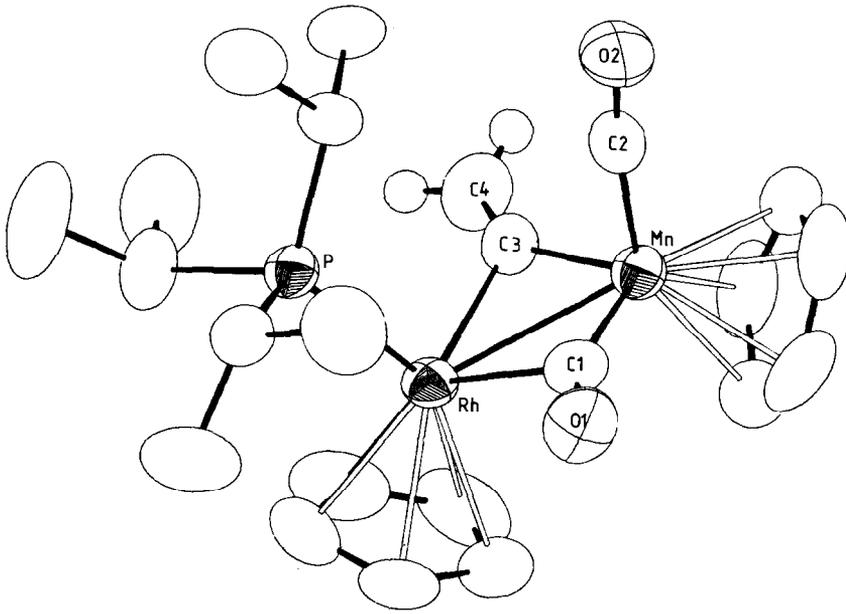


Fig. 1. Molekülstruktur von V im Kristall.

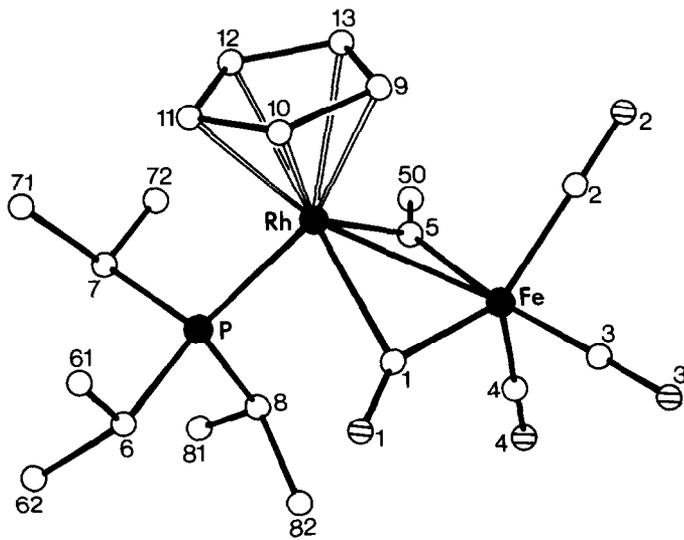


Fig. 2. Molekülstruktur von VI im Kristall.

TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE III, V UND VI, IN C₆D₆ (100 MHz; δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

| Komplex | δ(C ₅ H ₅ Rh) | J(RhH)/J(PH) | δ(PCHCH ₃) | δ(PCHCH ₃) | δ(PCHCH ₃) | J(PH)/J(HH) | δ(H _A) ^a | J(RhH)/J(PH)/J(HH) | δ(H _B) ^a | J(RhH)/J(HH) |
|------------------|-------------------------------------|--------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------|---------------------------------|--------------------|---------------------------------|--------------|
| III ^b | 5.18(dd) | 0.4/1.2 | 1.96(m) | 1.05(dd) | 12.8/7.0 | 6.50(ddd) | 3.5/1.2/7.0 | 6.70(dd) | 2.5/7.0 | |
| V ^c | 5.06(d) | — /1.0 | 1.95(m) | 1.26(dd) | 13.2/7.0 | 6.55(ddd) | 3.2/1.0/7.3 | 6.45(dd) | 2.7/7.3 | |
| VI | 5.10(dd) | 0.6/1.2 | 2.22(m) | 0.98(dd) | 13.5/7.0 | 6.66(ddd) | 2.7/2.3/8.3 | 6.34(ddd) | 2.5/8.3 ^d | |

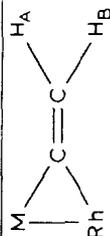
^aZuordnung gemäss:^bδ(C₆H₆Cr) 4.67(s).^cδ(C₃H₅Mn) 4.33(s).^dJ(PH) 0.8 Hz.

TABELLE 2

IR- UND ¹³C-NMR-DATEN DER KOMPLEXE III, V UND VI (IR für III in C₆H₆, sonst in THF; ν in cm⁻¹, ¹³C-NMR in C₆D₆, 400 MHz; δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

| Komplex | ν(CO) | δ(PCCH ₃) | δ(PCH) | J(PC) | δ(C ₃ H ₅ Rh) | δ(C=CH ₂) | δ(CO) | δ(C=CH ₂) | J(RhC) |
|---------|---------------------|-----------------------|----------|-------|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------|--------|
| III | 1850, 1770 | 20.10(s) 20.85(s) | 27.33(d) | 17.6 | 91.49(s) ^a | 120.29(s) | 245.93(s) 258.98(s) | 284.96(d) | 36.1 |
| V | 1895, 1800 | 20.08(s) 20.86(s) | 26.92(d) | 20.5 | ^b | 121.51(s) | 234.88(s) 250.90(s) | 278.87(d) | 33.3 |
| VI | 2015, 1945, 1795 | 19.89(s) 19.99(s) | 23.57(d) | 22.2 | 89.64(s) | 124.69(s) | 221.94(s) 250.49(d) ^c | 250.62(d) | 33.0 |

^aδ(C₆H₆Cr) 97.70(s). ^bFür C₃H₅Rh und C₃H₅Mn werden 2 Signale bei δ 88.14(s) und 91.05(s) beobachtet; eine Zuordnung ist wegen Fehlens einer RhC-Kopplung nicht möglich. ^cJ(RhC) 36.8 Hz.

phan-Liganden und für die betreffenden CH₃-Kohlenstoffatome werden jeweils zwei Signale beobachtet, was auf die Diastereotopie der Methylgruppen und damit auf das Vorliegen eines Chiralitätszentrums am Rhodium hinweist. Die Zuordnung der zwei Signale für die Vinylidenprotonen H_A und H_B stützt sich auf die Werte der $J(\text{RhH})$ -Kopplungskonstante, die für das H-Atom in *trans*-Stellung zum Rhodium grösser als für dasjenige in *cis*-Stellung sein sollte.

Die Molekülstrukturen von V und VI [11] zeigen die Figuren 1 und 2. In beiden Verbindungen ist der RhCMC-Vierring entlang der Rh—M-Bindung (M = Mn, Fe) gefaltet, wobei der Winkel, der die Ebenen RhMC(CH₂) und RhMC(O) einschliesst, 162.7° (für V) bzw. 140.3° (für VI) beträgt. Die Faltung in V ist sehr ähnlich wie in dem vergleichbaren, zweifach CO-verbrückten Zweikernkomplex C₅H₅(PMe₃)Co(μ-CO)₂Mn(CO)C₅H₅ (VII) [12], in dem die beiden CoMnC(O)-Ebenen einen Winkel von 160.7° bilden [13]. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von V und VI sind in Tab. 3 angegeben.

Charakteristisches Merkmal der Strukturen von V und VI ist die asymmetrische Verbrückung der beiden Metallatome durch die CO- und C=CH₂-Liganden, die vor allem bei der (Rh—Mn)-Verbindung V auffällt. Die Winkel Rh—C—X und Mn—C—X differieren in diesem Fall um 30.4° (X = O) bzw. 14.6° (X = CH₂); dabei ist das Sauerstoffatom bzw. das Kohlenstoffatom der CH₂-Gruppe jeweils mehr zum Rhodium abgelenkt. Die Ursache für die Asymmetrie könnte darin liegen, dass die beiden Metallatome (obwohl jeweils mit einem Fünfring und einem endständigen Zweielektronen-Donor koordiniert) unterschiedlich elektronenreich sind. Unter Vernachlässigung der Metall—Metall-Bindung besitzt das Rhodium 18, das Mangan jedoch nur 16 Elektronen in der Valenzschale, d.h. es liegt eine ähnliche Ungleichheit wie in den Komplexen VII, C₅H₅(PMe₃)Co(μ-CS)₂CoC₅H₅ [14], C₅H₄Me(PMe₂Ph)Co(μ-CO)₂CoC₅H₄Me [15], C₅H₅(PPh₃)Rh(μ-CO)₂RhC₅H₅ [16] und C₅Me₅[P(OMe)₃]Rh(μ-CO)₂RhC₅Me₅ [17] vor. Interessanterweise besitzt die (Mn—Fe)-Verbindung C₅H₅(CO)₂Mn(μ-C=CHCO₂Me)Fe(CO)₄ [18] im Gegensatz zu dem (Rh—Fe)-Komplex VI keine CO-Brücke, was möglicherweise auf die Koordination von zwei Zweielektronendonoren (CO) am Mangan gegenüber nur einem (PPh₃) am Rhodium in VI zurückzuführen ist.

Im Gang befindliche Untersuchungen weisen darauf hin, dass die zu I analogen Komplexe C₅H₅(PPr₃)Rh=C=CHMe [4] und C₅H₅(PPr₃)Rh=C=CHPh [2] ebenfalls mit 16-Elektronen-Fragmenten [ML_n] unter Bildung heterometallischer Zweikernverbindungen reagieren.

Präparative Vorschriften

Alle Umsetzungen wurden unter Argon ausgeführt.

I. Darstellung von C₅H₅(PPr₃)Rh(μ-C=CH₂)(μ-CO)Cr(CO)C₆H₆ (III). Eine Lösung von 450 mg (1.27 mmol) I in 10 ml Benzol wird mit 272 mg (1.27 mmol) C₆H₆Cr(CO)₃ versetzt und bei Raumtemperatur mit einer Quecksilberdampfampe (Philips HPK 125 W) 4 h bestrahlt. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum verbleibt ein rotes Öl, das in 10 ml Benzol gelöst und an Al₂O₃ (Woelm, Aktivitätsstufe III) chromatographiert wird. Mit Benzol wird zunächst C₆H₆Cr(CO)₂PPr₃ (IV) und danach mit THF die Verbindung III eluiert. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand aus THF/Pentan 1/3 umkristallisiert. Tiefrote, luftempfindliche Kristalle. Schmp. 93°C (Zers.). Ausbeute 206

TABELLE 3
 AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (PM) UND WINKEL (°) DER KOMPLEXE V UND VI

| | VI | V | | VI | V | | VI | V |
|------------------------|----------|----------|-----------------------------|----------|----------|--------------------------|----------|----------|
| Rh-M | 260.4(1) | 266.7(1) | Rh-C(O)-M | 81.3(1) | 81.6(1) | P-Rh-C(O) | 86.9(1) | 96.4(1) |
| Rh-C(O) | 214.1(3) | 222.4(4) | Rh-C(CH ₂)-M | 82.5(1) | 84.6(1) | P-Rh-C(CH ₂) | 91.0(1) | 96.8(1) |
| Rh-C(CH ₂) | 201.1(3) | 205.6(3) | C(O)-Rh-C(CH ₂) | 85.1(1) | 86.8(1) | M-Rh-P | 107.7(1) | 107.3(1) |
| M-C(O) | 184.2(3) | 183.3(3) | C(O)-M-C(CH ₂) | 96.0(1) | 104.0(1) | M-Rh-C(O) | 44.4(1) | 42.9(1) |
| M-C(CH ₂) | 193.6(3) | 190.1(3) | Rh-C-C(H ₂) | 135.3(3) | 129.6(3) | M-Rh-C(CH ₂) | 47.5(1) | 45.2(1) |
| C-O | 117.6(4) | 119.0(4) | Rh-C-O | 128.2(3) | 123.4(3) | Rh-M-C(O) | 54.4(1) | 55.6(1) |
| C=C(H ₂) | 132.0(5) | 129.4(6) | M-C-C(H ₂) | 141.0(3) | 144.2(3) | Rh-M-C(CH ₂) | 50.0(1) | 50.1(1) |
| Rh-P | 233.6(1) | 231.7(1) | M-C-O | 150.0(3) | 153.8(3) | | | |
| Rh-Cp | 225.7 | 227.1 | | | | | | |

mg (30%). (Gef.: C, 53.65; H, 6.57; Rh, 18.65; Mol.-Gew. osmometr. in Benzol 514. $C_{24}H_{34}CrO_2PRh$ ber.: C, 53.34; H, 6.34; Rh, 19.04%, Mol.-Gew. 540.38).

2. *Darstellung von $C_5H_5(PPr^i_3)Rh(\mu-C=CH_2)(\mu-CO)Mn(CO)C_5H_5$ (V).* Eine Lösung von 396 mg (1.12 mmol) I in 10 ml Benzol wird mit einer Lösung von 322 mg (1.3 mmol) $C_5H_5Mn(CO)_2THF$ in 5 ml THF versetzt und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens verbleibt ein rotes Öl, das in wenig Hexan gelöst und an Al_2O_3 (Woelm, Aktivitätsstufe V) chromatographiert wird. Mit Hexan werden zunächst noch nicht genau identifizierte Nebenprodukte und danach mit Benzol der Komplex V eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus THF/Pentan 1/2 erhält man tiefrote, kurzzeitig luftstabile Kristalle. Schmp. $129^\circ C$ (Zers.). Ausbeute 130 mg (22%). (Gef.: C, 52.09; H, 6.27; Mol.-Gew. massenspekt. 530. $C_{23}H_{33}MnO_2PRh$ ber.: C, 52.20; H, 6.39%; Mol.-Gew. 530.31).

3. *Darstellung von $C_5H_5(PPr^i_3)Rh(\mu-C=CH_2)(\mu-CO)Fe(CO)_3$ (VI).* Eine Lösung von 170 mg (0.48 mmol) I in 20 ml THF wird mit 250 mg (0.69 mmol) $Fe_2(CO)_9$ versetzt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog wie für V beschrieben. Tiefrote, kurzzeitig luftstabile Kristalle. Schmp. $108^\circ C$ (Zers.). Ausbeute 95 mg (38%). (Gef.: C, 46.24; H, 5.65; Mol.-Gew. massenspekt. 522. $C_{20}H_{28}FeO_4PRh$ ber.: C, 46.00; H, 5.40%; Mol.-Gew. 522.14).

Dank. Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Ministerio de Educacion y Ciencia, Spanien, und durch Chemikalienspenden der Firmen BASF AG und DEGUSSA unterstützt. Frau Dr. G. Lange danken wir für die Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner, Herrn Dr. D. Scheutzwow und Herrn C.P. Kneis für NMR-Messungen, Frau U. Neumann für Elementaranalysen und Herrn Dipl. Chem. J. Wolf für zahlreiche Diskussionen.

Literatur

- 1 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 2 J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 414.
- 3 H. Werner, J. Wolf, R. Zolk und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1022; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 981.
- 4 J. Wolf, Dissertation Universität Würzburg 1985.
- 5 F.J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto und H. Werner, *Angew. Chem.*, 97 (1985) im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) im Druck.
- 6 H. Werner, J. Wolf, G. Müller und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 431.
- 7 A.B. Antonova, N.E. Kolobova, P.V. Petrovsky, B.V. Lokshin und N.S. Obezyuk, *J. Organomet. Chem.*, 137 (1977) 55; N.E. Kolobova, A.B. Antonova, O.M. Khitrova, M.Yu. Antipin und Yu.T. Struchkov, *ibid.*, 137 (1977) 69; N.E. Kolobova, A.B. Antonova und O.M. Khitrova, *ibid.*, 146 (1978) C17.
- 8 Für Strukturuntersuchungen siehe auch: N.E. Kolobova, L.L. Ivanov, O.S. Zhvanko, A.S. Batsanov und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 279 (1985) 419; A.B. Antonova, S.V. Kovalenko, E.D. Korniyets, P.V. Petrovsky, G.R. Gulbis und A.A. Johansson, *Inorg. Chim. Acta*, 96 (1985) 1, und zitierte Literatur.
- 9 H. Berke, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 86.
- 10 M.R. Awang, J.C. Jeffery und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 2091.
- 11 V: Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$), a 1604.4(6), b 843.3(3), c 1677.0(7) pm, β 101.94(3)°, V 2220×10^6 pm³, ρ (ber.) 1.59 g/cm³. 3899 unabhängige Reflexe ($5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, Mo- K_α , λ 71.069 pm). $R_1 = 0.026$, $R_2 = 0.029$ für 3531 Strukturfaktoren ($F_o > 3.92 \sigma$).
VI: Monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z = 4$), a 1264.2(4), b 1817.8(9), c 959.5(2) pm, β 95.94(2)°, V 2193×10^6 pm³, ρ (ber.) 1.58 g/cm³. 4939 unabhängige Reflexe ($3.5^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, Mo- K_α , λ 71.069 pm). $R_1 = 0.032$, $R_2 = 0.033$ für 4465 Strukturfaktoren ($F_o > 3\sigma$).

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51388, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 12 K. Leonhard und H. Werner, *Angew. Chem.*, **89** (1977) 656; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16** (1977) 649.
- 13 H. Otto, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 14 H. Werner, O. Kolb, U. Schubert und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, **240** (1982) 421.
- 15 W.H. Hersh, F.J. Hollander und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 5834.
- 16 F. Faraone, G. Bruno, S.L. Shiao, P. Piraino und G. Bombieri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 1819.
- 17 H. Werner, B. Klingert, R. Zolk und P. Thometzek, *J. Organomet. Chem.*, **266** (1984) 97.
- 18 N.E. Kolobova, L.L. Ivanov, O.S. Zhvanko, G.G. Aleksandrov und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, **228** (1982) 265.