

*Journal of Organometallic Chemistry*, 367 (1989) 197–204  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 09720

## Reaktivität der Metall–Metall-Mehrfachbindung in Übergangsmetall-Komplexen

### XIV \*. Reaktion von $\text{Cp}_2^* \text{CoRh}(\mu\text{-CO})_2$ ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) mit Schwefel oder Selen und Molekülstruktur von $\text{Cp}_2^* \text{CoRh}(\text{CO})_2(\mu\text{-Se})_2$

Henri Brunner, Norbert Janietz, Joachim Wachter \*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstr. 31,  
 D-8400 Regensburg (B.R.D.)*

Bernd Nuber und Manfred L. Ziegler

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,  
 D-6900 Heidelberg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 15. Dezember 1988)

#### Abstract

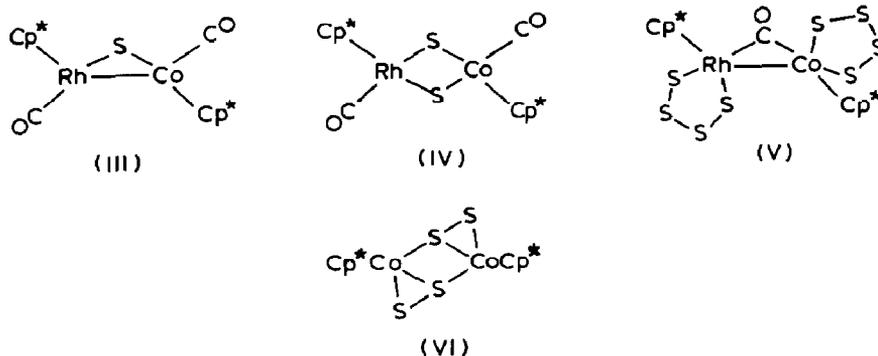
The reaction of  $\text{Cp}_2^* \text{CoRh}(\mu\text{-CO})_2$  ( $M=M$ ;  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) with elemental sulfur or selenium gives the complexes  $\text{Cp}_2^* \text{CoRhS}_8$  and  $\text{Cp}_2^* \text{CoRhSe}_5$ , both are distinguished by a high chalcogen content. The only CO containing intermediate product  $\text{Cp}_2^* \text{CoRh}(\text{CO})_2\text{Se}_2$  that was isolated has been characterized by an X-ray diffraction study. The compound contains a rhombohedral, planar  $\text{M}_2\text{E}_2$  four-membered ring (angle Co–Se–Rh  $101.3(1)^\circ$ ) bonded to *anti*-oriented  $\text{Cp}^*$  and CO ligands. Other CO-containing intermediates can be detected only spectroscopically. Thus the Co atom in the M–M double bond exerts an accelerating influence on the reaction rate when compared to Rh.

#### Zusammenfassung

Die Reaktion von  $\text{Cp}_2^* \text{CoRh}(\mu\text{-CO})_2$  ( $M=M$ ;  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) mit elementarem Schwefel oder Selen führt zu den chalcogenreichen Komplexen  $\text{Cp}_2^* \text{CoRhS}_8$  und  $\text{Cp}_2^* \text{CoRhSe}_5$ . Als einziges CO-haltiges Zwischenprodukt konnte  $\text{Cp}_2^* \text{CoRh}(\text{CO})_2\text{Se}_2$  in Substanz isoliert und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

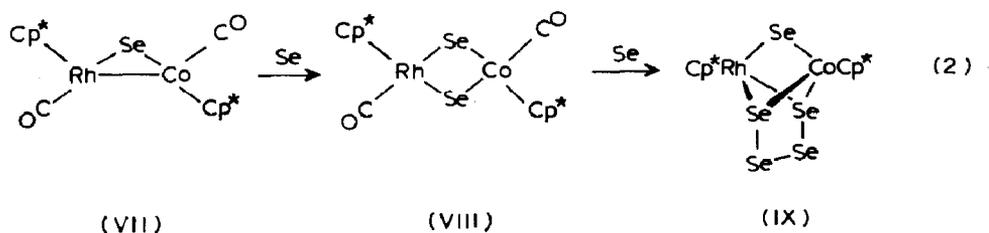
\* XIII. Mitteilung siehe Ref. 1.





Schema 1

Vergleicht man die Reaktivität der Co=Rh-Bindung in I mit derjenigen des analogen Rh=Rh-Komplexes, so findet man eine drastische Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Co: Die Addukte III–V (Schema 1) bilden sich bereits bei  $-60^\circ\text{C}$ , was sich IR-spektroskopisch beweisen läßt ( $\nu(\text{CO})$ : III: 1960; IV: 2020; V: 1812  $\text{cm}^{-1}$ ). Im Gegensatz zu den analogen Dirhodiumkomplexen disproportionieren ihre Lösungen entweder bereits bei tiefen Temperaturen oder reagieren zu II weiter.



### Die Reaktion von $\text{Cp}_2^*\text{CoRh}(\text{CO})_2$ mit Selen

Die Addition von Selen an die Co=Rh-Bindung von I verläuft stufenweise (Gl. 2). Allerdings ist das zuerst gebildete Monoaddukt VII nur IR-spektroskopisch nachzuweisen ( $\nu(\text{CO})$  1955  $\text{cm}^{-1}$ ), es disproportioniert in Lösung rasch zu I und dem Diaddukt VIII. Damit ist VII bezüglich seiner Stabilität in etwa zwischen seine beiden homonuklearen Homologen einzuordnen: während  $\text{Cp}_2^*\text{Co}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-Se})$  bisher noch nicht nachgewiesen werden konnte, gelang die Synthese von  $\text{Cp}_2^*\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-Se})$  problemlos [1,7]. Strukturell ist dieser Komplex durch einen  $\text{Rh}_2\text{Se}$ -Dreiring charakterisiert, in dem Se als 2-e-Ligand fungiert [8]. Die Beteiligung von Co in diesem Bindungssystem könnte jedoch bedeuten, daß die M–M-Bindung zugunsten von M–Chalkogendoppelbindungen aufgegeben wird, womit die Brückenliganden formal zu 4-e-Liganden umgewandelt würden. Dieser unterschiedliche Sachverhalt für strukturell analoge 3d- bzw. 4d-Komplexe konnte am Beispiel der Verbindungsklasse  $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$  (M = Mn, Re) stichhaltig belegt werden [9].

Der grünblaue Komplex VIII läßt sich gezielt durch Umsetzung von drei Äquivalenten gealtertem roten Selen (frisch hergestelltes rotes Selen ist zu reaktiv

Tabelle 1

Spektroskopische Daten der Komplexe II-V, VII-IX

	IR (cm <sup>-1</sup> , KBr)		<sup>1</sup> H-NMR <sup>c</sup> (δ(CH <sub>3</sub> ))
	ν(CO)	ν(M-CO)	
II	—		1.63, 1.67
III	1960 <sup>a</sup>		<sup>a</sup>
IV	2020 <sup>a</sup>		<sup>a</sup>
V	1812 <sup>a</sup>		<sup>a</sup>
VII	1955 <sup>b</sup>		<sup>a</sup>
VIII	1990vs	500s, 490m, 480m	1.82, 1.91
IX	—		1.57, 1.61

<sup>a</sup> Siehe Text. <sup>b</sup> THF-Lösung. <sup>c</sup> CDCl<sub>3</sub>-Lösung, i-TMS; Varian EM-360L Spektrometer (33° C).

und führt sofort zu Totalsubstitution von CO) mit I bei Raumtemperatur darstellen. Im FD-Massenspektrum läßt sich die sukzessive Abspaltung der CO-Gruppen vom Molekülpeak verfolgen. Die massenspektroskopisch festgestellte Labilität der terminalen CO-Liganden (ν(CO) 1990 cm<sup>-1</sup>) ist auch präparativ nachvollziehbar. Beim Erwärmen einer Toluollösung von I bildet sich ein Komplex der Zusammensetzung Cp<sub>4</sub>\*Co<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, dessen Struktur Gegenstand derzeitiger Untersuchungen ist.

Der CO-freie Komplex IX ist aus I mit überschüssigem Selen darstellbar. Wie bereits in Cp<sub>2</sub>\*Co<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> [1] und Cp<sub>2</sub>\*Rh<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> [10] sollten die beiden Metallatome durch einen Se<sub>4</sub><sup>2-</sup>- und einen Se<sup>2-</sup>-Liganden verbrückt sein unter Ausbildung eines nahezu planaren Pseudofünfrings, der die Co-Rh-Achse halbiert und auf dieser senkrecht steht. Trotz der symmetrischen Anordnung der Liganden werden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei Resonanzen für die CH<sub>3</sub>-Protonen gefunden (Tab. 1), was wie in VIII auf die unterschiedliche Natur der Metallatome zurückzuführen ist.

Tabelle 2

Lageparameter (×10<sup>4</sup>) sowie Temperaturfaktoren (×10<sup>3</sup>; U<sub>equiv</sub> für M, Se; U<sub>isotrop.</sub> für C, O) von Cp<sub>2</sub>\*CoRh(CO)<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (VIII)<sup>a</sup>

Atom	x	y	z	U <sup>a</sup>
M	925(2)	273(2)	9048(1)	35(1)
Se(1)	1690(2)	154(3)	10640(1)	50(1)
C(11)	1234(37)	-1587(19)	9020(18)	116(16)
O(11)	1475(25)	-2723(15)	8985(14)	131(11)
C(1)	2426(22)	998(18)	8186(11)	41(7)
C(2)	816(22)	1028(18)	7738(11)	36(7)
C(3)	-52(25)	2029(23)	8106(16)	54(9)
C(4)	1176(35)	2531(18)	8872(17)	59(11)
C(5)	2766(24)	1875(18)	8984(12)	47(8)
C(6)	3844(22)	118(22)	7959(14)	78(10)
C(7)	68(26)	285(28)	6853(14)	106(13)
C(8)	-1732(23)	2462(32)	7747(20)	131(16)
C(9)	931(43)	3668(21)	9539(22)	170(22)
C(10)	4297(25)	2122(23)	9628(14)	71(11)

<sup>a</sup> U<sub>equiv</sub> = 1/3 Spur U; M steht für Rh und Co (1/1 statistisch verteilt).

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für  $Cp_2^*CoRh(CO)_2Se_2$  (VIII)<sup>a</sup>

M–Se(1)	2.406(2)	Se(1)–M–Se(1')	78.7(1)
M–Se(1')	2.411(3)	Se(1)–M–C(11)	88.7(9)
M–C(1)	2.18(2)	Se(1')–M–C(11)	89.1(1.1)
M–C(2)	2.15(2)	M–Se(1)–M'	101.3(1)
M–C(3)	2.24(2)		
M–C(4)	2.18(2)		
M–C(5)	2.20(2)		
M–C(11)	1.80(2)		
Se(1)···(Se(1'))	3.055(3)		

<sup>a</sup> Da Co und Rh statistisch 1/1 verteilt sind, entspricht M dem Mittel der Elektronendichten aus beiden Elementen.

### Die Molekülstruktur von $Cp_2^*CoRh(CO)_2Se_2$ (VIII)

Komplexe des Typs  $Cp_2^*M_2(CO)_2E_2$  (M = Co, Rh; E = S, Se, Te) können prinzipiell entweder zwei  $Se^{2-}$ - oder eine  $\eta^1-Se_2^{2-}$ -Brücke enthalten, die zwar beide je acht Elektronen zur Gesamtelektronenbilanz beitragen (letztere u. a. über  $p_\pi-d_\pi$ -Wechselwirkungen), jedoch unterschiedliche Formalladungen der Zentralmetallatome zur Folge haben. Während der zweite Ligandentyp bereits in Komplexen vom Typ  $[C_5R_5M(CO)_2]E_2$  (M = Mn, Re; E = S, Se [11]) nachgewiesen werden konnte, steht eine strukturelle Klärung für die VIII zugehörige Verbindungsklasse noch aus.

Einkristalle von VIII wurden aus  $CH_2Cl_2/Hexan$  (3/2) gewonnen und einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Atomkoordinaten und ausgewählte Bindungsparameter sind in den Tabellen 2 und 3 aufgelistet. Bedingt durch die geringe Zahl von Reflexen und die statistische Verteilung der Co- und Rh-Atome von 1/1 ist die Aussagekraft der Bindungsparameter etwas eingeschränkt. Eindeutig jedoch ist die Präsenz eines planaren  $M_2Se_2$ -Vierrings mit hierzu *anti*-ständigen  $C_5Me_5$ - und CO-Liganden (Fig. 1). Eine analoge Stereochemie ist für  $Cp_2^*Rh_2(CO)_2Se$  in Bezug auf den  $M_2Se$ -Dreiring gefunden worden [1]. Ein prinzipiell denkbare *syn*-Isomer konnte bei der Insertion eines Se-Atoms in die Rh–Rh-Bindung nicht isoliert

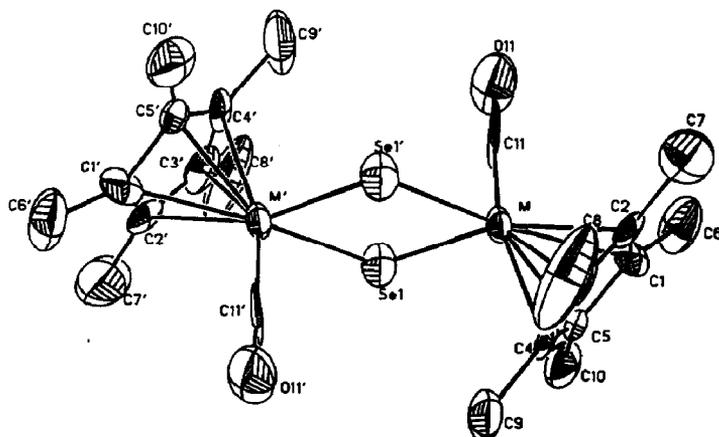


Fig. 1. Struktur von  $(C_5Me_5)_2CoRh(CO)_2Se_2$  (VIII) im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%. M steht für Rh und Co (1/1 statistisch verteilt).

werden. Überraschend groß ist der Winkel an den Selenbrücken ( $101.3(1)^\circ$ ). Strukturell charakterisierte  $M_2E_2$ -Vierringe, die weder eine M–M- noch eine E–E-Wechselwirkung besitzen (E = Se, Te) sind extrem selten. Sie zeichnen sich durch M–E–M-Winkel von etwas weniger als  $90^\circ$  am Chalkogen E und E–E-Abstände über  $3.5 \text{ \AA}$  aus [12]. Dagegen liegen dieselben Winkel in  $(PMe_3)_6Co_2(\mu-Se)_2$  bei  $103.6^\circ$  und der Se–Se-Abstand beträgt  $2.893(2) \text{ \AA}$  [13]. Da der Komplex entgegen den EAN-Regeln diamagnetisch ist, muß ein Spinaustausch über die Liganden erfolgen. Entsprechend verkürzt sind auch die M–Se-Abstände. In VIII erreichen zwar beide Metallatome Edelgaskonfiguration, dennoch scheint der Se–Se-Abstand von  $3.055(3) \text{ \AA}$  auf intramolekulare Kontakte zwischen beiden Se-Atomen hinzuweisen. Ähnliche elektronische Verhältnisse wie in VIII liegen in  $Cp_4Ni_4Se_2(PPh_3)_2$  vor, wo  $d(Se \cdots Se)$   $3.117(1) \text{ \AA}$  beträgt [14].

Eine weitergehende Analyse des Bindungssystems in VIII wird durch die Fehlordnung der beiden Metallatome leider verhindert.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluß und unter Verwendung von trockenen  $N_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Weitere Angaben zur Arbeitstechnik finden sich in Ref. [1]. Bei allen Versuchen wurde unter  $N_2$  "gealtertes" rotes, amorphes Selen verwendet.  $Cp_2^*CoRh(CO)_2$  (I) wurde durch Reaktion von  $Cp^*Rh(CO)_2$  mit  $Cp^*Co(C_2H_4)_2$  hergestellt (Petrolether 60/40; 110 min bei  $55^\circ C$ ; 84% Ausbeute nach Chromatographie an  $SiO_2$ /Toluol) [15].

#### *Darstellung von $Cp_2^*CoRhS_8$ (II)*

Die blaugrüne Lösung von 150 mg (0.31 mmol)  $Cp_2^*CoRh(CO)_2$  und 79 mg (0.31 mmol)  $S_8$  in 70 ml THF wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe nach braun ändert. Nach Entfernen des Solvens wird der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen und an  $Al_2O_3$  (Säule  $8 \times 3 \text{ cm}$ ) chromatographiert. Mit Toluol/ $Et_2O$  (15/1) eluiert man eine rotbraune Zone, die II in 60% Ausbeute enthält. Durch Umkristallisation aus Toluol/Pentan (1/1) erhält man schwarzbraune Kristalle.

Elementaranalyse: Gef.: C, 35.21; H, 4.43.  $C_{20}H_{30}CoRhS_8$  (688.8) ber.: C, 34.87; H, 4.39%. Molmasse 656 (FD-MS aus Toluol; entspricht  $[M - S]^+$ ).

#### *Darstellung von $Cp_2^*CoRh(CO)_2Se_2$ (VIII)*

Die Lösung von 120 mg (0.25 mmol) I und 59 mg (0.75 mmol) Selen in 50 ml THF wird 5 min bei  $20^\circ C$  gerührt. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende dunkle Rückstand wird an  $Al_2O_3$  (Säule  $15 \times 3 \text{ cm}$ ) chromatographiert. Mit Toluol eluiert man VIII als grünbraune Zone in 84% Ausbeute. Das so erhaltene Produkt wird aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan (3/2) umkristallisiert.

Elementaranalyse: Gef.: C, 40.81; H, 4.89;  $C_{22}H_{30}O_2CoRhSe_2$  (646.2) ber.: C, 40.89; H, 4.68%. Molmasse 648 (FD-MS aus Toluol; bzgl.  $^{80}Se$ ).

#### *Darstellung von $Cp_2^*CoRhSe_5$ (IX)*

Ein Gemisch aus 130 mg (0.27 mmol) I, 168 mg (2.13 mmol) Selen und 80 ml THF wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Entfernung des überschüssigen Selens wird die braune Lösung über  $Al_2O_3$  (Säule  $7 \times 3 \text{ cm}$ ) filtriert, wobei mit 50

ml THF nachgewaschen wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in 100 ml Toluol auf und chromatographiert an SiO<sub>2</sub> (Säule 18 × 3 cm). Mit Toluol eluiert man zunächst Spuren nicht identifizierbarer Verbindungen und dann mit Toluol/Et<sub>2</sub>O (15/1) den gewünschten Komplex als braune Zone (Ausbeute 64%). IX erhält man analysenrein durch Umkristallisieren aus Toluol/Pentan (1/1).

Elementaranalyse: Gef.: C, 28.50; H, 3.64. C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>CoRhSe<sub>5</sub> (827.1) ber.: C, 29.04; H, 3.66%. Molmasse 832 (FD-MS aus Toluol; bzgl. <sup>80</sup>Se).

### Röntgenographische Daten von Komplex VIII

Grünbrauner Kristall (0.38 × 0.46 × 0.53 mm<sup>3</sup>), monoklin C<sub>2h</sub>-P2<sub>1</sub>/n; Zellkonstanten: *a* 8.439(7), *b* 9.517(7), *c* 15.61(1) Å, β 104.64(7)°; *V* 1213.0 Å<sup>3</sup>, *Z* = 2; empirische Absorptionskorrektur (psi-scan Messung: 4 Reflexe 9.9 < 2θ < 33.0°, Transmiss. Fakt. (min/max) 0.78/1.00), μ = 43.4 cm<sup>-1</sup>, *F*<sub>000</sub> = 636, *d*(röntg) = 1.77 g cm<sup>-3</sup>; AED II der Fa. Siemens-Stoe [16]. Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphit-Monochromator, Ω-scans, *h*(0/11), *k*(0/12), *l*(-20/20), im vermessenen Bereich mögliche Reflexe 2180, 1350 ≥ 2σ(*I*), unabhängige 1161(*I* ≥ 2.5σ(*I*)). Die Struktur wurde gelöst mittels Patterson-, Fourier- und Differenzfouriersynthesen; alle Nichtwasserstoffatome wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome mit Hilfe des SHELXTL-Unterprogramms HFIX [17] fixiert; *R*<sub>anisotrop</sub> = 0.068, *R*<sub>w</sub> = 0.057 (*R*<sub>w</sub> = [Σ<sub>w</sub>(|*F*<sub>o</sub> - *F*<sub>c</sub>)<sup>2</sup>/Σ<sub>w</sub>*F*<sub>o</sub><sup>2</sup>]<sup>1/2</sup>); Restelektronendichte (max/min) 1.01 / -1.87 e/Å<sup>3</sup>, shift/esd(mean/max) = 0.05 / -0.48, *Goof* = [Σ<sub>w</sub>(|*F*<sub>o</sub> - *F*<sub>c</sub>)<sup>2</sup>/NO - *NV*]<sup>1/2</sup> = 4.45.

Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL [17], die Atomformfaktoren wurden der Literatur entnommen [18].

### Literatur

- 1 H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, J. Wachter, E. Herdtweck, W.A. Herrmann, O. Serhadli und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 237.
- 2 J. Wachter, *J. Coord. Chem. B*, 15 (1987) 219.
- 3 K. Endrich, E. Guggolz, O. Serhadli, M.L. Ziegler und R.P. Korswagen, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 323.
- 4 Wie auch für Cp<sub>2</sub>\*Rh<sub>2</sub>S<sub>8</sub> [5] wird für II im FD-Massenspektrum nur der um ein S-Atom verringerte Molekülpeak beobachtet.
- 5 H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, B. Nuber, J. Wachter und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 708.
- 6 H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, G. Sergeson, J. Wachter, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 97 (1986) 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 1060.
- 7 W.A. Herrmann, C. Bauer und J. Weichmann, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1271; W.A. Herrmann und J. Weichmann, *Organomet. Synth.*, 3 (1986) 287.
- 8 Bei dieser Betrachtungsweise sind die Brückenliganden formal als ungeladen anzusehen.
- 9 M. Herberhold und B. Schmidkonz, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 301.
- 10 H. Brunner, W. Meier, B. Nuber, J. Wachter und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 908.
- 11 M. Herberhold, D. Reiner, B. Zimmer-Gasser und U. Schubert, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 1281.
- 12 F. Bottomley, T.-T. Chin, G.O. Egharevba, L.M. Kane, D.A. Pataki und P.S. White, *Organometallics*, 7 (1988) 1214; G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Nolte, J.L. Petersen, G. Tainturier und B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) C21.
- 13 H.F. Klein, M. Gaß, U. Koch, B. Eisenmann und H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 830.
- 14 D. Fenske, A. Hollnagel und K. Merzweiler, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 965.

- 15 M. Green, D.R. Hankey, J.A.K. Howard, P. Louca und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 757.
- 16 STRUCSY, Structure System Program Package, Fa. Stoe, Darmstadt, FRG, 1984.
- 17 G.M. Sheldrick, SHELXTL-Programm, Universität Göttingen, FRG, 1983.
- 18 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.