

Journal of Organometallic Chemistry, 388 (1990) 203–214
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20666

Reaktivitätsstudien an S- und Se-verbrückten zweikernigen Carbonyl-Rhodium-Komplexen

Henri Brunner, Norbert Janietz, Joachim Wachter *,

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

Hans-Peter Neumann, Bernd Nuber und Manfred L. Ziegler

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

(Eingegangen den 14. Dezember 1989)

Abstract

The reactivity of singly and doubly selenium-bridged complexes containing two $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})$ fragments ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) has been investigated under various conditions. The addition of SO_3 to $\text{Cp}^*\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-Se})$ gives a novel $\mu\text{-SeSO}_3$ ligand, whose structure was determined by an X-ray diffraction study. The complexes $\text{Cp}^*\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-E})_2$ ($\text{E} = \text{S, Se}$) undergo a disproportionation reaction in solution: the clusters $\text{Cp}^*\text{Rh}_3(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-E})$ were isolated and structurally characterized, whereas the remaining soluble, presumably mononuclear species was only detected by IR spectroscopy. In contrast, $\text{Cp}^*\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-Se})_2$ dimerizes upon warming to give $\text{Cp}^*\text{Rh}_4(\mu_3\text{-Se})_4$ with the loss of its CO groups. The 72-e heterocubane clusters $\text{Cp}^*\text{Co}_2\text{Rh}_2\text{Se}_4$ and $\text{Cp}^*\text{Co}_4\text{Se}_4$ have been synthesized from $\text{Cp}^*\text{CoM}(\text{CO})_2\text{Se}_2$ ($\text{M} = \text{Co, Rh}$). The cluster $\text{Cp}^*\text{Rh}_3(\text{CO})_3$ was isolated as a further byproduct from the synthesis of $\text{Cp}^*\text{Rh}_2(\text{CO})_2$. The IR spectra and the X-ray crystallographic study show that the complex contains one $\mu_3\text{-CO}$ and two $\mu_2\text{-CO}$ ligands.

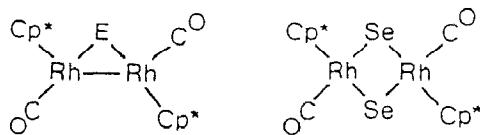
Zusammenfassung

Es wurde die Reaktivität von einfach und doppelt selenverbrückten Komplexen mit $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})$ -Fragmenten ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) unter verschiedenen Gesichtspunkten untersucht. Die Addition von SO_3 an $\text{Cp}^*\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-Se})$ verläuft unter Bildung eines neuartigen $\mu\text{-SeSO}_3$ -Liganden, dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde. Die Komplexe $\text{Cp}^*\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-E})_2$ ($\text{E} = \text{S, Se}$) unterliegen in Lösung einer Disproportionierungsreaktion: Die Cluster $\text{Cp}^*\text{Rh}_3(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-E})$ können isoliert und strukturell charakterisiert werden, während eine in

Lösung verbleibende, vermutlich einkernige Spezies nur IR-spektroskopisch erfassbar war. $\text{Cp}^*{}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-Se})_2$ dimerisiert dagegen in der Wärme unter Verlust seiner CO-Gruppen zu $\text{Cp}^*{}_4\text{Rh}_4(\mu_3\text{-Se})_4$. Durch Ersatz von Rh durch Co können die 72e-Heterocuban-Cluster $\text{Cp}^*{}_4\text{Co}_2\text{Rh}_2\text{Se}_4$ und $\text{Cp}^*{}_4\text{Co}_4\text{Se}_4$ synthetisiert werden. Als weiteres Nebenprodukt bei der Synthese von $\text{Cp}^*{}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_2$ konnte $\text{Cp}^*{}_3\text{Rh}_3(\text{CO})_3$ isoliert werden. Der Komplex besitzt laut IR-Spektren und Röntgenstrukturanalyse einen $\mu_3\text{-CO}$ - und zwei $\mu_2\text{-CO}$ -Liganden.

Einleitung

Die Reaktion von $\text{Cp}^*{}_2\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) mit elementarem Schwefel oder Selen führt zunächst zu den chalkogenverbrückten, noch CO-haltigen Komplexen **1a**, **b** und **2** [1]. Diese Produkte reagieren mit überschüssigem Chalkogen zu den CO-freien Verbindungen $\text{Cp}^*{}_2\text{Rh}_2\text{S}_8$ [2] und $\text{Cp}^*{}_2\text{Rh}_2\text{Se}_5$ [3], deren Strukturen bereits Gegenstand umfangreicher Untersuchungen waren. In ersten Untersuchungen zum Aufbau derartiger chalkogenreicher Zweikernkomplexe konnte gezeigt werden, dass nicht nur die CO-Liganden in **1** und **2** substitutionstabil sind, sondern auch die Chalkogenbrücken [1b]. In Fortführung dieser Arbeiten wurde nunmehr versucht, die Reaktivität von **1** und **2** zur Synthese neuer Rhodium-chalkogenkomplexe zu nutzen.



(1a,b)

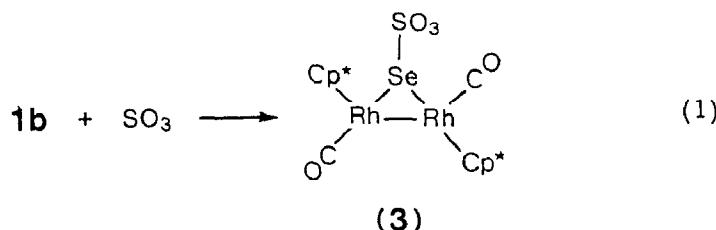
(2)

(a: E = S; b: E = Se)

Die Reaktion von $\text{Cp}^*{}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_2\text{Se}$ (1b) mit SO_2 bzw. SO_3

Für die Reaktion von **1b** mit SO_2 bieten sich mindestens drei verschiedene Reaktionsmöglichkeiten an, die u. a. auch aus seiner Isolobalbeziehung zu $\text{Cp}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CH}_2)$ und dessen Reaktionen mit SO_2 [1a] abgeleitet werden: (a) Einschub von SO_2 in die Rh-Rh-Bindung unter Ausbildung eines Vierrings; (b) Substitution des Se-Liganden durch das isoelektronische SO_2 ; (c) Nutzung der freien Elektronenpaare der Se-Brücke unter Ausbildung eines Lewissäureaddukts [4].

Leitet man durch die Lösung von **1b** in Toluol/Pentan einen kräftigen SO_2 -Strom, so bildet sich ein Produktgemisch, das nicht getrennt werden kann. IR-spektroskopisch kann aus einer $\nu(\text{CO})$ -Frequenz bei 1985 cm^{-1} (KBr) auf das Vorliegen von $\text{Cp}^*{}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-SO}_2)$ [1a] geschlossen werden, eine weitere CO-Absorption bei 2030 cm^{-1} kann nicht schlüssig interpretiert werden.



Setzt man **1b** mit einer äquimolaren Menge an Pyridin · SO₃ um, so entsteht in 82% Ausbeute der dunkelviolette Komplex **3** (Gl. 1). Im IR-Spektrum von **3** ist eine deutliche Verschiebung der CO-Absorption zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zum Edukt zu beobachten ($\nu(\text{CO})$: **3**, 1992; **1b**, 1953 cm⁻¹). Dies ist vereinbar mit den gegenüber dem μ -Se-Liganden stärkeren π -Akzeptoreigenschaften des μ -SeSO₃-Liganden. Die SO₃-Gruppierung gibt sich durch drei sehr starke $\nu(\text{SO})$ -Frequenzen bei 1239, 1230 und 593 cm⁻¹ zu erkennen. Charakteristisch ist auch die thermische Empfindlichkeit von **3** unter den Bedingungen des FD-Massenpektrums, unter denen sich **3** zersetzt und lediglich eine Vielzahl von Folgeprodukten liefert. Ähnliches Verhalten zeigen Komplexe des Typs Cp*₂M₂S_n · SO₃ (M = Cr, Mo; n = 4, 5), in denen SO₃ an Brückensulfidliganden koordiniert ist [5].

Eine an einem Einkristall von **3** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse (Tab. 1) zeigt analog zum Edukt **1b** [1b] einen Rh₂Se-Dreiring als tragendes Strukturelement

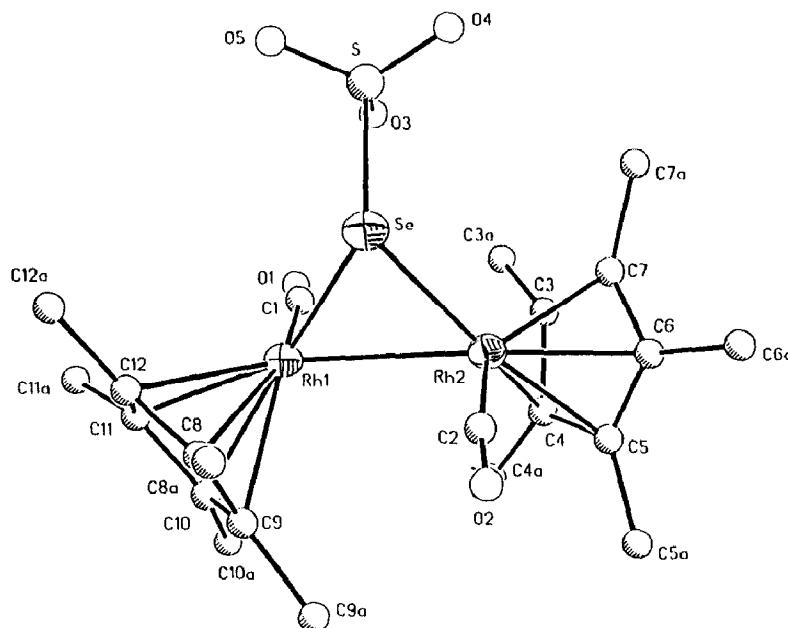


Fig. 1. Struktur von Cp*₂Rh₂(CO)₂(μ -SeSO₃) (**3**) Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Rh(1)–Rh(2) 2.769(2), Rh(1)–Se 2.417(2), Rh(1)–C(1) 1.89(2), Rh(1)–C(Cp1)_{Mittel} 2.26(3), Rh(1)–Cp(1)_{Zentr.} 1.899(2), Rh(2)–Se 2.440(3), Rh(2)–C(2) 1.93(2), Rh(2)–C(Cp2)_{Mittel} 2.27(3), Rh(2)–Cp(2)_{Zentr.} 1.919(2), S–Se 2.301(6); Rh(2)–Rh(1)–C(1) 90.6(7), Se–Rh(1)–C(1) 97.6(8), Rh(2)–Rh(1)–Se 55.6(1), Rh(1)–Se–Rh(2) 69.5(1), Rh(1)–Rh(2)–C(2) 85.1(6), Cp(1)_{Zentr.}–Rh(1)–Se 130.9(1), Cp(2)_{Zentr.}–Rh(2)–Se 142.1(1).

Tabelle 1

Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von $\text{Cp}^*{}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-SeSO}_3)$ (3)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
Rh(1)	0.7604(1)	0.9235(1)	0.8866(1)	0.025(1) ^a
Rh(2)	0.7019(1)	1.1128(1)	0.8745(1)	0.025(1) ^a
Se	0.7205(2)	1.0262(1)	0.9930(1)	0.030(1) ^a
S	0.5127(6)	0.9965(4)	1.0465(3)	0.035(2)
O(1)	0.481(2)	0.860(1)	0.840(1)	0.057(5)
O(2)	0.997(1)	1.166(1)	0.891(1)	0.048(4)
O(3)	0.421(1)	0.970(1)	0.987(1)	0.040(4)
O(4)	0.483(1)	1.082(1)	1.083(1)	0.056(5)
O(5)	0.545(1)	0.922(1)	1.095(1)	0.060(5)
C(1)	0.577(2)	0.893(2)	0.866(2)	0.056(7)
C(2)	0.891(2)	1.142(1)	0.890(1)	0.037(6)
C(3)	0.491(2)	1.126(1)	0.822(1)	0.036(6)
C(4)	0.589(2)	1.128(1)	0.762(1)	0.041(6)
C(5)	0.673(2)	1.211(1)	0.778(1)	0.039(6)
C(6)	0.622(2)	1.253(1)	0.842(1)	0.044(6)
C(7)	0.508(2)	1.204(1)	0.871(1)	0.041(6)
C(3a)	0.364(2)	1.062(2)	0.823(1)	0.052(7)
C(4a)	0.602(2)	1.064(2)	0.694(1)	0.056(7)
C(5a)	0.783(3)	1.245(2)	0.726(1)	0.074(8)
C(6a)	0.675(3)	1.348(1)	0.875(2)	0.081(9)
C(7a)	0.411(2)	1.225(2)	0.935(1)	0.059(8)
C(8)	0.987(2)	0.899(1)	0.899(1)	0.032(5)
C(9)	0.961(2)	0.910(1)	0.821(1)	0.031(6)
C(10)	0.865(2)	0.841(1)	0.796(1)	0.029(5)
C(11)	0.839(2)	0.782(1)	0.863(1)	0.029(5)
C(12)	0.915(2)	0.815(1)	0.925(1)	0.041(6)
C(8a)	1.093(2)	0.951(2)	0.949(1)	0.049(7)
C(9a)	1.033(2)	0.982(1)	0.768(1)	0.041(6)
C(10a)	0.811(2)	0.824(2)	0.715(1)	0.052(7)
C(11a)	0.756(2)	0.690(1)	0.858(1)	0.040(8)
C(12a)	0.921(2)	0.770(2)	1.004(1)	0.054(7)

^a $U_{\text{equiv}} = 1/3 \text{ Spur } \tilde{U}$.

(Fig. 1). Wie in **1b** wird durch das Selenatom die Rh–Rh-Bindung geringfügig aufgeweitet, relativ klein ist der Rh–Se–Rh-Winkel. Verhältnismässig lang, gemessen an den Kovalenzradien von S und Se, ist der Abstand Se–S (2.301(6) Å) im SeSO_3 -Liganden. Dieser ist auch sterisch anspruchsvoller als die einfache Se-Brücke, was sich im Vergleich mit **1b** in einer Abweichung der Se–Rh–CO-Winkel von 90 auf 98.6(8) bzw. 85.1(6)° und einer leichten Verdrillung der Rh–Cp-Vektoren äussert.

Solvolyse von **1a,b** zu den 48-e Clustern $\text{Cp}^*{}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-E})$ (E = S, Se)

Die THF-Lösungen der Komplexe **1a,b** reagieren bei Raumtemperatur langsam zu den violetten Clustern **4a,b** ab (Gl. 2). Deren dreikerniger Charakter wird durch Elementaranalysen und FD-Massenspektren bestätigt. Optimale Ausbeuten im Bereich von 22% werden für beide Cluster nach 22 h Reaktionsdauer erhalten. Der zu **4a,b** homologe Oxo-Komplex $\text{Cp}^*{}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-O})$, **4c** ist bereits als

Tabelle 2

Spektroskopische Daten der Komplexe 3-5 und 7-9

	IR (cm^{-1} , KBr)		$^1\text{H-NMR}^a$ ($\delta(\text{CH}_3)$)
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{SO})$	
3	2000 ^b	1239, 1230, 593	2.05
4a	1646		1.84
4b	1640		1.84
4c ^c	1664		1.83
5			1.72
7			1.92
8			1.85, 1.66
9	1813, 1771, 1658		1.73

^a Varian EM-360L Spektrometer (33 °C); CDCl_3 -Lösung, i-TMS. ^b CH_2Cl_2 . ^c Die Werte sind praktisch identisch mit denen aus Ref. 6.

Nebenprodukt (ca. 5% Ausbeute) bei der nach [6] vollzogenen Synthese von $\text{Cp}^*\text{Rh}_2(\text{CO})_2$ aus $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2$ und Me_3NO beschrieben worden. Die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen in den IR-Spektren von 4a-c sind charakteristisch für eine symmetrische CO-Dreifachbrücke, sie werden durch das Heteroatom nur unwesentlich in ihrer Lage beeinflusst (Tab. 2). Praktisch identisch für alle drei Cluster sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die jeweils nur ein CH_3 -Resonanzsignal aufweisen.

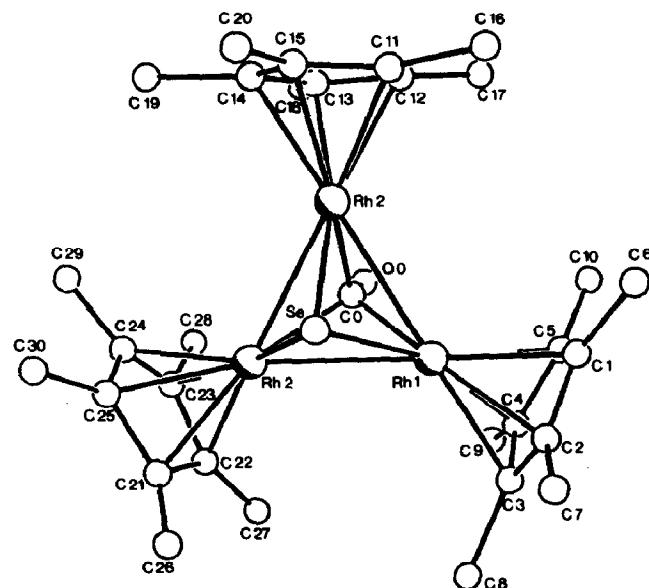
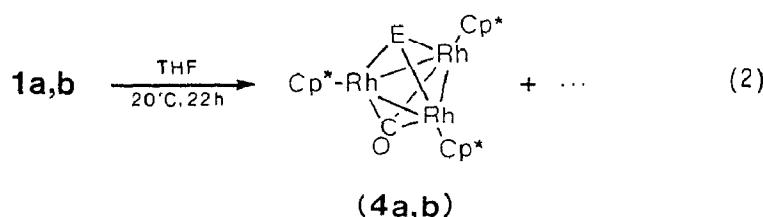


Fig. 2. Struktur von $\text{Cp}^*\text{Rh}_3(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-Se})$ (4b) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Rh(1)-Rh(2) 2.705(2), Rh(1)-Rh(3) 2.710(2), Rh(1)-Se 2.383(3), Rh(1)-C(0) 2.11(1), Rh(2)-Rh(3) 2.713(2), Rh(2)-Se 2.375(2), Rh(2)-C(0) 2.13(2), Rh(3)-Se 2.381(2), Rh(3)-C(0) 2.08(2), C(0)-O(0) 1.17(2); Rh(2)-Rh(1)-Rh(3) 60.1(1), Se-Rh(1)-C(0) 90.7(5), Rh(1)-Se-Rh(2) 69.3(1), Rh(1)-C(0)-Rh(2) 79.4(5).



In Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten befindet sich das Ergebnis einer an Einkristallen von **4b** durchgeführten Röntgenstrukturanalyse (Tab. 3). Zentraler Bestandteil des Moleküls ist eine trigonale Bipyramide, die Rh-Atome bilden ein nahezu gleichseitiges Dreieck (Fig. 2). Entsprechend streuen die Rh–Rh-Abstände nur wenig um 2.71 Å, und es liegen 60°-Winkel an den Rh-Atomen vor.

Tabelle 3

Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von $\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-Se})$ (**4b**)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
Rh(1)	0.1930(2)	0.0749(1)	0.2583(1)	0.028(1) ^a
Rh(2)	0.1344(2)	0.2755(1)	0.1668(1)	0.032(1) ^a
Rh(3)	0.1764(2)	0.3080(1)	0.3097(1)	0.029(1) ^a
Se	0.3924(2)	0.1808(2)	0.2196(1)	0.036(1) ^a
C(0)	-0.008(2)	0.251(1)	0.266(1)	0.035(7) ^a
O(0)	0.845(1)	0.276(1)	0.282(1)	0.040(5) ^a
C(1)	0.222(2)	-0.115(2)	0.213(1)	0.048(8) ^a
C(2)	0.335(2)	-0.131(2)	0.266(1)	0.057(9) ^a
C(3)	0.235(3)	-0.085(2)	0.335(1)	0.060(10) ^a
C(4)	0.065(2)	-0.043(2)	0.321(1)	0.054(9) ^a
C(5)	0.064(2)	-0.066(2)	0.244(1)	0.046(8) ^a
C(6)	0.286(3)	-0.163(2)	0.136(1)	0.092(8)
C(7)	0.527(3)	-0.193(2)	0.260(1)	0.109(9)
C(8)	0.297(3)	-0.087(2)	0.415(1)	0.097(9)
C(9)	-0.097(3)	0.011(2)	0.380(1)	0.120(10)
C(10)	-0.106(3)	-0.046(2)	0.214(1)	0.096(8)
C(11)	0.151(3)	0.249(2)	0.047(1)	0.063(9) ^a
C(12)	-0.023(4)	0.282(3)	0.080(1)	0.078(14) ^a
C(13)	-0.066(3)	0.406(2)	0.110(1)	0.090(11) ^a
C(14)	0.082(6)	0.443(3)	0.094(2)	0.174(28) ^a
C(15)	0.197(5)	0.342(5)	0.059(2)	0.175(30) ^a
C(16)	0.240(4)	0.127(3)	0.001(1)	0.14(1)
C(17)	-0.146(3)	0.204(3)	0.076(1)	0.12(1)
C(18)	-0.248(4)	0.475(3)	0.148(2)	0.17(1)
C(19)	0.053(4)	0.586(3)	0.122(2)	0.19(2)
C(20)	0.371(5)	0.363(3)	0.039(2)	0.22(2)
C(21)	0.263(4)	0.352(3)	0.412(2)	0.159(18) ^a
C(22)	0.102(5)	0.346(2)	0.423(2)	0.150(23) ^a
C(23)	0.010(3)	0.444(2)	0.394(1)	0.105(14) ^a
C(24)	0.093(4)	0.503(2)	0.356(1)	0.107(15) ^a
C(25)	0.247(4)	0.449(3)	0.362(2)	0.124(19) ^a
C(26)	0.441(6)	0.273(4)	0.434(2)	0.26(2)
C(27)	0.027(5)	0.280(4)	0.480(2)	0.29(3)
C(28)	-0.194(5)	0.499(4)	0.391(2)	0.22(2)
C(29)	0.016(5)	0.629(3)	0.317(2)	0.23(2)
C(30)	0.388(5)	0.511(4)	0.319(2)	0.26(2)

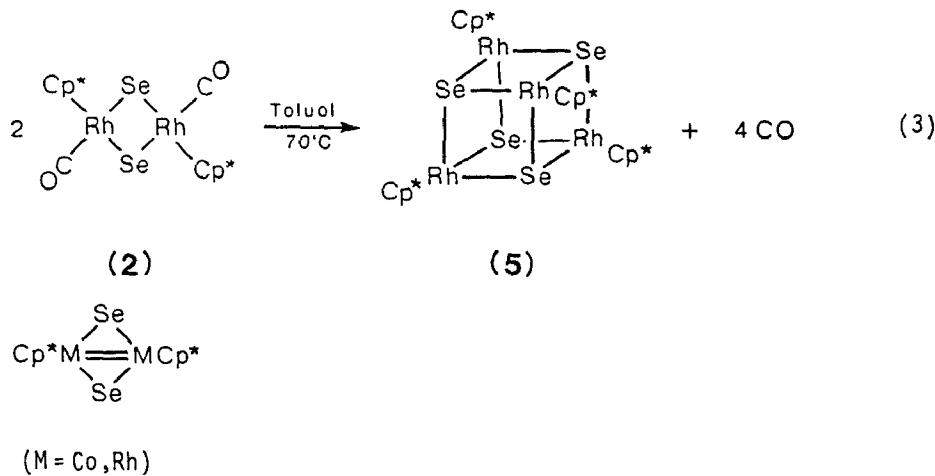
^a $U_{\text{equiv}} = 1/3 \text{ Spur } \bar{U}$.

Die Pyramiden spitzen werden von je einem nahezu symmetrisch angeordneten CO- bzw. Se-Liganden gebildet.

4a,b sind die ersten strukturell charakterisierten Rh-Vertreter in der Klasse der triangulären 48-e-Cluster $Cp_3M_3(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-E})$ (E = O, S, Se), von denen bisher nur $(C_5H_5)Co$ -Derivate bekannt sind [7]. Ihre Bildung belegt erneut die Labilität des Rh_2E -Grundgerüsts der Komplexe **1a,b** und deutet auf die zumindest vorübergehende Existenz mehr oder weniger reaktiver Einkernspezies, wie z.B. $Cp^*Rh(CO)E$ oder $Cp^*Rh(CO)$. Derartige Überlegungen werden durch IR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösungen gestützt, die Anhaltspunkte für CO-haltige, jedoch sehr labile und daher nicht isolierbare Zwischenstufen bieten [8].

Decarbonylierung von 2 zu dem Heterocuban $\text{Cp}^*_4\text{Rh}_4\text{Se}_4$ und Ausweitung der Reaktion auf homologe Co-haltige Komplexe

Bereits in den FD-Massenspektren von **2** fiel die aussergewöhnlich hohe Bereitschaft zur Abspaltung der CO-Liganden und zur Dimerisierung des verbleibenden Molekülfragments auf [1b]. Diese Reaktion liess sich nunmehr auch präparativ in guten Ausbeuten durch Erwärmen einer Toluollösung von **2** auf 70 °C nachvollziehen (Gl. 3). Der Einbau von Co anstelle von Rh in den Komplex **2** bewirkt unter massenspektroskopischen Bedingungen eine Verringerung der Dimerisierungstendenz, so dass lediglich CO abgespalten wird [1b]. Diese Beobachtung deutet auf die mögliche Existenz der dimeren Komplexe **6** unter Rückbildung der M–M-Doppelbindung [9*]. Im präparativen Massstab reagieren jedoch $\text{Cp}^*{}_2\text{MCo}(\text{CO})_2$ (M = Co, Rh) unter ansonsten gleichen Bedingungen wie in Gl. 3 zu den vierkernigen Produkten $\text{Cp}^*{}_4\text{Co}_4\text{Se}_4$ (**7**) und $\text{Cp}^*{}_4\text{Co}_2\text{Rh}_2\text{Se}_4$ (**8**). Auf Grund der ^1H -NMR-Spektren von **5**, **7** und **8** kann eine hochsymmetrische Molekülstruktur angenommen werden, die beiden Methylresonanzen im Spektrum von **8** lassen sich auf die unterschiedliche Natur der beiden Metallatome zurückführen (Tab. 2). Carbonylierungsversuche (100 bar CO, 24 h) führen bei keinem Komplex zu einer Reaktion.



¹⁰ See, for example, the discussion of the "right to be forgotten" in the European Union's General Data Protection Regulation (GDPR), Article 17(1).

Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit einer cubanartigen Struktur, die für den zu **5**, **7** und **8** analogen Schwefelcluster $(C_5H_5)_4Co_4S_4$ bereits verifiziert worden ist: Der Kern dieses Moleküls besteht aus einem leicht verzerrten Co_4S_4 -Würfel mit vernachlässigbaren M–M-Wechselwirkungen [10]. Isoelektronische Cluster mit Selenliganden, wie z.B. $Fe_4(CO)_{12}(\mu_3-Se)_4$ [11] sind relativ selten [12*]. Das Bindungsgerüst dieser Cluster enthält 72 Valenzelektronen, wobei sämtliche bindenden und antibindenden Energieniveaus des einbeschriebenen M_4 -Kerns besetzt sind [13].

Isolierung und strukturelle Charakterisierung von $Cp^*_3Rh_3(\mu_3\text{-CO})(\mu_2\text{-CO})_2$ (9)

Als Ausgangsmaterial zur Synthese von **1** und **2** wurde das Rh=Rh-Dimere $Cp^*_2Rh_2(\mu\text{-CO})_2$ eingesetzt. Dies wurde nach der von Herrmann et al. entwickelten Decarbonylierung von $Cp^*Rh(CO)_2$ mittels Me_3NO dargestellt [6], wobei Ausbeuten um 83% erzielt wurden. Parallel zur Originalvorschrift [6] gelang uns der Nachweis (Tab. 2) des zu **4a,b** homologen Oxoclusters $Cp^*_3Rh_3(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-O})$ (**4c**) der in ca. 6% Ausbeute entsteht. Neu ist die Existenz eines weiteren Nebenprodukts (4.5% Ausbeute), dem auf Grund analytischer Untersuchungen (Tab. 5) die Zusammensetzung $Cp^*_3Rh_3(CO)_3$ (**9**) zukommt. Laut IR-Spektrum handelt es sich bei **9** um einen ausschliesslich carbonylverbrückten Cluster, die Lage der drei (CO)-Fragmente ist mit der Präsenz von zwei unterschiedlichen Brückentypen vereinbar (Tab. 2). Der Brückencharakter des $\mu_3\text{-CO}$ -Liganden bleibt auch in Lösung (THF, CH_2Cl_2 , Toluol) erhalten [14].

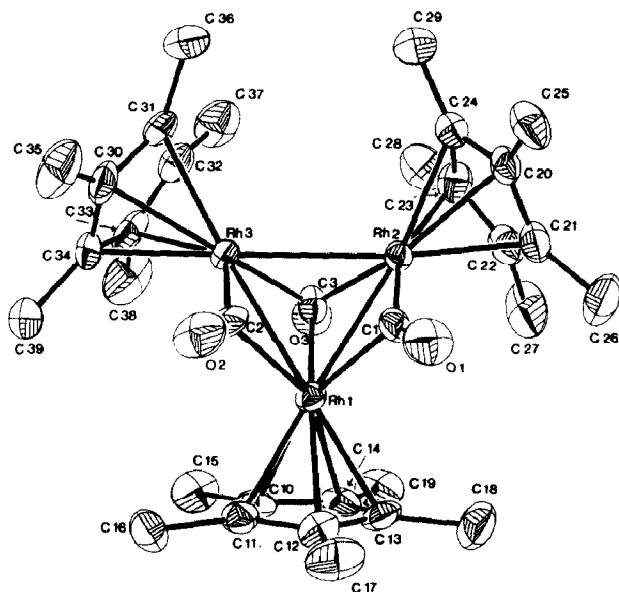


Fig. 3. Struktur von $Cp^*_3Rh_3(\mu_3\text{-CO})(\mu_2\text{-CO})_2$ (9) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Rh(1)–Rh(2) 2.678(1), Rh(1)–Rh(3) 2.675(1), Rh(2)–Rh(3) 2.792(1), Rh(1)–C(1) 2.077(6), Rh(2)–C(1) 1.879(7), Rh(1)–C(2) 2.101(7), Rh(3)–C(2) 1.909(7), Rh(1)–C(3) 2.156(7), Rh(2)–C(3) 2.009(6), Rh(3)–C(3) 2.028(7); Rh(2)–Rh(1)–Rh(3) 62.9(0), Rh(1)–Rh(2)–Rh(3) 58.5(0), Rh(1)–C(1)–O(1) 128.6(5), Rh(2)–C(1)–O(1) 145.9(5), Rh(1)–C(2)–O(2) 129.2(6), Rh(3)–C(2)–O(2) 147.1(6).

Tabelle 4

Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von $\text{Cp}^*\text{Rh}_3(\mu_3\text{-CO})(\mu_2\text{-CO})_2$ (9)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ^a
Rh(1)	0.20230(4)	0.59542(4)	0.75889(3)	0.0250(2)
Rh(2)	0.26964(4)	0.46076(3)	0.86011(3)	0.0256(2)
Rh(3)	0.34419(4)	0.49980(4)	0.70650(3)	0.0264(2)
C(1)	0.2837(5)	0.5766(4)	0.8879(4)	0.03(12)
O(1)	0.3107(4)	0.6287(3)	0.9462(3)	0.050(2)
C(2)	0.3549(5)	0.6133(5)	0.7504(5)	0.035(3)
O(2)	0.4055(4)	0.6746(3)	0.7654(4)	0.052(2)
C(3)	0.2072(5)	0.4622(5)	0.7291(4)	0.033(3)
O(3)	0.1415(4)	0.4179(3)	0.6841(3)	0.041(2)
C(10)	0.0772(5)	0.6416(5)	0.6443(5)	0.038(3)
C(11)	0.1443(5)	0.7089(4)	0.6797(5)	0.034(3)
C(12)	0.1357(5)	0.7241(5)	0.7681(5)	0.034(3)
C(13)	0.0702(5)	0.6627(5)	0.7912(5)	0.039(3)
C(14)	0.0302(5)	0.6110(5)	0.7125(4)	0.037(3)
C(15)	0.0611(6)	0.6066(6)	0.5491(4)	0.056(3)
C(16)	0.2042(6)	0.7635(5)	0.6253(5)	0.048(31)
C(17)	0.1842(6)	0.7951(5)	0.8272(5)	0.058(4)
C(18)	0.0348(6)	0.6568(6)	0.8798(5)	0.061(4)
C(19)	-0.0469(5)	0.5383(5)	0.7051(6)	0.059(3)
C(20)	0.3331(5)	0.4046(5)	0.9965(4)	0.033(2)
C(21)	0.2298(6)	0.4250(5)	0.9887(4)	0.040(3)
C(22)	0.1736(6)	0.3687(5)	0.9232(5)	0.046(3)
C(23)	0.2414(6)	0.3221(5)	0.8848(5)	0.043(3)
C(24)	0.3420(6)	0.3439(5)	0.9301(5)	0.037(3)
C(25)	0.4180(5)	0.4409(5)	1.0650(5)	0.048(3)
C(26)	0.1873(6)	0.4831(6)	1.0518(5)	0.062(4)
C(27)	0.0547(6)	0.3640(7)	0.8962(6)	0.077(4)
C(28)	0.2106(7)	0.2542(5)	0.8182(6)	0.064(4)
C(29)	0.4357(6)	0.2967(5)	0.9221(6)	0.058(4)
C(30)	0.4835(5)	0.5074(5)	0.6433(4)	0.042(3)
C(31)	0.4799(6)	0.4254(5)	0.6808(5)	0.038(3)
C(32)	0.3904(5)	0.3842(5)	0.6360(5)	0.040(3)
C(33)	0.3419(6)	0.4397(6)	0.5695(5)	0.047(3)
C(34)	0.3933(6)	0.5175(5)	0.5756(5)	0.041(3)
C(35)	0.5676(6)	0.5715(6)	0.6660(6)	0.066(4)
C(36)	0.5647(6)	0.3854(6)	0.7470(5)	0.059(4)
C(37)	0.3649(7)	0.2938(5)	0.6456(6)	0.065(4)
C(38)	0.2459(6)	0.4192(7)	0.5030(5)	0.081(5)
C(39)	0.3747(7)	0.5942(6)	0.5169(5)	0.076(4)

^a $U_{\text{equiv}} = 1/3 \text{ Spur } \hat{U}$.

Da bisher lediglich $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\text{CO})_3$ -Cluster strukturell charakterisiert worden sind [14,15], wurde von **9** eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (Tab. 4). Wie aus Fig. 3 hervorgeht, ist das Molekül durch ein gleichschenkliges Rh_3 -Dreieck charakterisiert. Der Abstand $\text{Rh}(2)\text{-Rh}(3)$ (2.792(1) Å) ist um ca. 0.115 Å länger als die beiden anderen Rh-Rh-Bindungen. Die Innenwinkel des Dreiecks weichen deutlich von 60° ab. Über dem Metall-Dreieck sitzt die ($\mu_3\text{-CO}$)-Gruppe, allerdings nicht mehr genau im Zentrum, wie bei **4b** (Fig. 1), sondern mehr gegen die Bindung $\text{Rh}(2)\text{-Rh}(3)$ hin orientiert. Die kantenverknüpfenden CO-Liganden sind ebenfalls leicht asymmetrisch verbrückend angeordnet, was sich an den Abständen $\text{Rh}(2)\text{-C}(1)$

(ca. 10% kürzer als Rh(1)–C(1)) bzw. Rh(3)–C(2) (ca. 10% kürzer als Rh(1)–C(2)) ablesen lässt.

Experimenteller Teil

Einzelheiten bezüglich Arbeitstechnik und Reagentien sind Lit. 1b zu entnehmen. Farben, Ausbeuten und analytische Daten sind in Tab. 5, röntgenographische Daten in Tab. 6 zusammengefasst.

Darstellung von $Cp^*{}_2Rh_2(CO)_2(\mu\text{-}SeSO_3)$ (3)

Ein Gemisch aus 306 mg (0.50 mmol) **1b**, 80 mg (0.50 mmol) Pyridin SO₃ [16], 20 ml Acetonitril und 60 ml Toluol wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittelgemischs nimmt man den Rückstand in 15 ml Toluol auf, filtriert die Suspension und wäscht mit 20 ml Toluol nach. Im Filtrat können Spuren von $Cp^*{}_3Rh_3(\mu_3\text{-}CO)(\mu_3\text{-}Se)$ (**4b**) nachgewiesen werden. Der schwarzviolette Rückstand wird in 5 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, auf Al₂O₃ (Akt. II–III, Säule 4 × 3 cm) aufgetragen und mit Ethanol eluiert. Analysenreine Kristalle werden durch Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan 1/1 bei –25 °C erhalten.

Darstellung von $Cp^*{}_3Rh_3(\mu_3\text{-}CO)(\mu_3\text{-}E)$ (**4a,b**)

Eine Lösung von 0.3 mmol **1a** bzw. **1b** in 50 ml THF wird 22 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in 10 ml Toluol auf und chromatographiert an Al₂O₃ (Säule 16 × 3 cm). **1a** wird mit Toluol, **1b** mit Toluol/Ether 5/1 als jeweils violette Zone eluiert. Schwarzviolette Kristalle von **1a,b** erhält man durch Umkristallisation aus Pentan bei –25 °C.

Tabelle 5

Farben, Ausbeuten und Analysenwerte der Komplexe 3–5, 7 und 8

Summenformel	Farbe	Ausbeute (%)	Molgew. ^a (Gef. (ber.))	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
				C	H	Se
$C_{22}H_{30}Rh_2O_5SSe$ (3)	dunkel-	82	^b (691.3)	38.08	4.49	
	violett			(38.22)	(4.37)	
$C_{31}H_{45}Rh_3OS$ (4a)	dunkel-	22	774	48.47	5.80	
	violett		(774.5)	(48.08)	(5.86)	
$C_{31}H_{45}Rh_3OSe$ (4b)	dunkel-	23	822	45.42	5.51	9.57
	violett		(821.4)	(45.33)	(5.52)	(9.61)
$C_{40}H_{60}Rh_4Se_4$ (5)	rotbraun	60	1272 ^c (1268.4)	38.07	4.75	
				(37.87)	(4.77)	
$C_{40}H_{60}Co_4Se_4$ (7)	dunkel-	72	1096 ^c (1092.4)	44.61	5.71	
	grau			(43.98)	(5.54)	
$C_{40}H_{60}Co_2Rh_2Se_4$ (8)	dunkel-	63	1184 ^c (1180.4)	41.38	5.19	
	braun			(40.70)	(5.12)	
$C_{33}H_{45}Rh_3O_3$ (9)	rotbraun	4.5	798 (798.5)	49.80	5.57	
				(49.64)	(5.68)	

^a Felddesorptionsmassenspektren (Gerät Varian 311A, Toluollösung). ^b Bei Fadenheizungen um 20 mA werden die Clusterionen $Cp^*{}_3Rh_3(CO)Se^+$ (*m/e* 822) und $Cp^*{}_3Rh_3Se_2^+$ (*m/e* 874) beobachtet. ^c Bzgl. ⁸⁰Se.

Tabelle 6

Röntgenographische Daten der Komplexe **3**, **4b** und **9**

	$\text{Cp}^*{}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{SeSO}_3)$ (3)	$\text{Cp}^*{}_3\text{Rh}_3(\text{CO})\text{Se}$ (4b)	$\text{Cp}^*{}_3\text{Rh}_3(\text{CO})_3$ (9)
Farbe	Tieffpurpur	Schwarzviolett	Rotbraun
Gitterkonstanten <i>a</i> (Å)	9.857(3)	8.382(4)	13.444(9)
<i>b</i> (Å)	14.265(3)	11.062(5)	15.790(7)
<i>c</i> (Å)	17.736(5)	18.241(8)	15.249(9)
α (°)	90	89.27(4)	90
β (°)	90	83.62(4)	101.33(5)
γ (°)	90	70.64(4)	90
Zellvolumen <i>V</i> (Å ³)	2498	1585.4	3173.98
Besetzungszahl <i>Z</i>	4	2	4
Dichte (röntgenographisch) (g/cm ³)	1.71	1.72	1.67
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$\bar{P}1$	$C_{2h}^5 - P2_1/c$
Kristallgrösse (mm ³)	0.30 × 0.20 × 0.15	0.3 × 0.35 × 0.4	0.27 × 0.38 × 0.42
Diffaktometer	AED II	AED II	AED II
Strahlung	Mo- K_{α}	Mo- K_{α}	Mo- K_{α}
Messbereich (°)	3 < 2 θ < 45	3 < 2 θ < 55	3 < 2 θ < 59
Gemessene Reflexe	1292	3794	5580
Unabhängige Reflexe	1178 (<i>I</i> > $\sigma(I)$)	3329 (<i>I</i> > 2.5 $\sigma(I)$)	4806 (<i>I</i> > 2.5 $\sigma(I)$)
Strukturbestimmung	Patterson/Fourier	Patterson/Fourier	Patterson/Fourier
<i>R</i>	0.042	0.067	0.046
<i>R</i> _w	0.036	0.056	0.037

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe **5**, **7** und **8***

Ca. 0.25 mmol der Komplexe $\text{Cp}^*{}_2\text{MM}'(\text{CO})_2\text{Se}_2$ werden in 70 ml Toluol ($\text{M} = \text{M}' = \text{Rh}$; $\text{M} = \text{Co}$, $\text{M}' = \text{Rh}$) oder 70 ml THF ($\text{M} = \text{M}' = \text{Co}$) gelöst und 50 min bei 70 °C gerührt. Das Solvens wird anschliessend eingeengt bzw. abgezogen, und die Rohprodukte werden in Al_2O_3 (Säule 12 × 3 cm) mit Toluol (**5**, **8**) oder Et_2O (**7**) chromatographiert.

Isolierung von $\text{Cp}^{}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-CO})_2$ (**9**) aus der Synthese von $\text{Cp}^*{}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_2$ nach [6]*

Die Lösung von 2.23 g (7.58 mmol) $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2$ und 0.78 g (10.38 mmol) Me_3NO in 150 ml Aceton wird 2 h am Sieden gehalten. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der violettschwarze Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen und an SiO_2 (Säule 28 × 4 cm) chromatographiert. Mit Toluol eluiert man zunächst eine orange Zone ($\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2$) und dann mit Toluol/Ether 10/1 eine dunkelblaue Zone ($\text{Cp}^*{}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_2$). Mit Ether/Aceton 1/1 lässt sich eine weitere, dunkelviolette Zone eluieren. Diese Zone liefert durch wiederholte Chromatographie (SiO_2 , Säule 7 × 3 cm) ca. 90 mg an rotbraunem **9** (Eluens Toluol/Ether 1/1) sowie ca. 115 mg an rotviolettem **4c** (Eluens Ether/Aceton 2/1). Dunkelrotbraune Kristalle von **9** erhält man durch Umkristallisieren aus Toluol/Pentan 2/1.

Literatur

1 (a) W.A. Herrmann, C. Bauer und J. Weichmann, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1271; W.A. Herrmann und J. Weichmann, *Organomet. Synth.*, 3 (1986) 287; (b) H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, E. Herdtweck,

- W.A. Herrmann, O. Serhadli und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 237; H. Brunner, N. Janietz, J. Wachter, B. Nuber und M.L. Ziegler, *ibid.*, 367 (1989) 197.
- 2 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.
- 3 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.
- 4 G.J. Kubas, H.J. Wasserman und R.R. Ryan, *Organometallics*, 4 (1985) 419; G.J. Kubas, R.R. Ryan, K.A. Kubat-Martin und E. Larson, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 7823.
- 5 H. Brunner, U. Klement, J. Pfauntsch und J. Wachter, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 230; H. Brunner, H. Kauermann, J. Pfauntsch, J. Wachter, J.H. Enemark und C.G. Young, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) 45; K.A. Kubat-Martin, G.J. Kubas und R.R. Ryan, *Organometallics*, 8 (1989) 1910.
- 6 W.A. Herrmann, J. Plank, C. Bauer, M.L. Ziegler, E. Guggolz und R.R. Alt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 487 (1982) 85; W.A. Herrmann, J. Plank und C. Bauer, *Organomet. Synth.*, 3 (1986) 48.
- 7 V.A. Uchtman und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3763; S. Otsuka, A. Nakamura und T. Yoshida, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 261; P.D. Frisch und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5082; W.L. Olson, A.M. Stacy und L.F. Dahl, *ibid.*, 108 (1986) 7646.
- 8 N. Janietz, *Dissertation Universität Regensburg*, 1989.
- 9 Die einzige bisher fassbare Verbindung dieses Typs, jedoch mit Oxobrücken, ist $\text{Cp}^*_2\text{Ir}_2\text{O}_2$: W.D. McGhee, T. Foo, F.J. Hollander und R.C. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 8543.
- 10 G.L. Simon und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2164.
- 11 L.L. Nelson, F.Y.-K. Lo, A.D. Rae und L.F. Dahl, *J. Organomet. Chem.*, 225 (1982) 309.
- 12 $\text{Co}_4(\text{PPh}_3)_4(\mu_3\text{-Se})_4$ ist dagegen als 60-e-Cluster mit einbeschriebenem Co_4 -Tetraeder aufzufassen: D. Fenske, J. Ohmer und J. Hachgenei, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 993; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 24 (1985) 993.
- 13 C.T.-W. Cho, F.Y.-K. Lo und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2164.
- 14 F.A. Cotton und J.D. Jameson, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1273; R.J. Lawson und J.R. Shapley, *ibid.*, 98 (1976) 7433; R.J. Lawson und J.R. Shapley, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 772.
- 15 O.S. Mills und E.F. Paulus, *Chem. Commun.*, 1966, 815; L.M. Cirjak, J.-S. Huang, Z.-H. Zhu und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6623; C.E. Barnes und M.R. Dial, *Organometallics*, 7 (1988) 782.
- 16 H.H. Sisler und L.F. Audrieth, *Inorg. Synth.*, II (1946) 173.