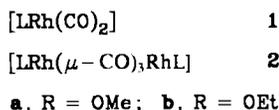
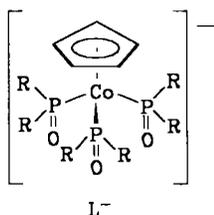


- [2] P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 151, zit. Lit.; S. Wolfe, L. A. LaJohn, D. F. Weaver, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2863, zit. Lit.
- [3] J. Vollhardt, H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 610.
- [4] E. M. Kaiser, L. E. Solter, R. A. Schwarz, R. D. Beard, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4237; J. B. Evans, G. Marr, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1972, 2502; K. Kondo, D. Tunemoto, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1397, zit. Lit.; A. Roggero, T. Salvatori, A. Proni, A. Mazzei, *J. Organomet. Chem.* 177 (1979) 31, zit. Lit.; S. P. J. M. van Nispen, C. Mensink, A. M. van Leusen, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3723; M. C. Mussatto, D. Savoia, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4002, zit. Lit.
- [5] G. D. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 3713; K. L. Lukas, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt 1983.
- [6] J. Vollhardt, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Darmstadt 1984; S. V. Ley, N. S. Simpkins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1281.
- [7] G. Chassaing, A. Marquet, *Tetrahedron* 34 (1978) 1399.
- [8] **1**, das durch Dilithierung von **4a** und anschließende Protonierung erzeugt wurde, enthielt kein Deuterium in *o*-Stellung des Phenylrings (vgl. dazu [3]).
- [9] Nachgewiesen durch temperaturabhängige ¹³C-NMR-Spektroskopie von [⁶Li₂/7-¹³C]-**3**; S. Braun, H.-J. Gais, J. Vollhardt, unveröffentlicht.
- [10] G. Fraenkel, A. M. Fraenkel, M. J. Geckle, F. Schloss, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4745.
- [11] D. Seebach, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1083, zit. Lit.
- [12] **Z-5b**: Fp=85–87°C; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=0.44 (s, 9H), 7.08–7.20 (m, 7H), 7.26–7.40 (m, 3H), 7.40 (s, 1H, H-2). – **E-5b**: Fp=80–82°C; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=0.02 (s, 9H), 7.26–7.35 (m, 2H), 7.36–7.45 (m, 3H), 7.88–7.98 (m, 3H), 8.42 (s, 1H, H-2).

Dreizählige Sauerstoff-Liganden als Cyclopentadienyl-Äquivalente: Struktur und Eigenschaften von [LRh(μ-CO)₃RhL]₂, L⁻ = [(C₅H₅)Co{P(O)R₂}₃]⁻**

Von Wolfgang Kläui*, Mario Scotti*, Mauricio Valderrama*, Soledad Rojas, George M. Sheldrick*, Peter G. Jones und Tina Schroeder Professor F. Gordon A. Stone zum 60. Geburtstag gewidmet

Komplexe des Typs L⁻ sind als anionische dreizählige Sauerstoff-Liganden formal isoelektronisch mit dem Cyclopentadienid-Ion.



Wir haben kürzlich beobachtet, daß sich der Sauerstoff-Tripod-Ligand L⁻, R=OEt, wie ein Cyclopentadienyl (Cp)-Ligand in Carbonylmetall-Komplexe von Cr, Mo, W^[1], Mn, Re^[2] und Ru^[3] einbauen läßt. Das ist insofern überraschend, als L⁻ ligandenfeldspektroskopisch ein sehr

[*] Prof. Dr. W. Kläui
 Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
 Templergraben 55, D-5100 Aachen

Prof. Dr. M. Scotti, Prof. Dr. M. Valderrama, S. Rojas
 Pontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Química
 Casilla 6177, Santiago (Chile)

Prof. G. M. Sheldrick, Priv.-Doz. Dr. P. G. Jones, T. Schroeder
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, der Dirección de Investigación de la Pontificia Universidad Católica de Chile und dem Verband der Chemischen Industrie unterstützt.

schwacher Ligand ist, am ehesten vergleichbar mit dem Fluorid-Ion. Da bis heute unseres Wissens kein Carbonyl-Rh^I-Komplex mit drei Sauerstoff-Donoren bekannt ist, haben wir die Synthese von Komplexen des Typs **1**, also Sauerstoff-Analoga zu [CpRh(CO)₂], versucht.

Bei der Umsetzung von NaL, R=OMe, OEt, mit {[Rh(CO)₂Cl]₂} in Hexan oder Dichlormethan bei 25°C beobachtet man sofort eine Reaktion; IR-spektroskopisch läßt sich die Bildung der Dicarbonyl-Komplexe **1a**, **b** verfolgen. Die ν_{CO}-Frequenzen liegen bei 2080 und 1990 cm⁻¹ (CH₂Cl₂). Die Verbindungen sind luftstabil, dimerisieren aber in Lösung in einigen Stunden unter partieller Decarbonylierung und Bildung der Titelverbindungen **2a**, **b**^[4]. Durch Kristallisation aus Dichlormethan wurden von **2b** zur Röntgen-Strukturbestimmung geeignete Kristalle erhalten.

2b (Abb. 1) hat kristallographische zweizählige Symmetrie. Die drei Carbonyl-Gruppen wirken als Brückenliganden. Bemerkenswert ist, daß das formal analoge [Cp₂Rh₂(CO)₃] nur einen verbrückenden CO-Liganden aufweist^[5]. Betrachtet man die L⁻-Liganden als äquivalent zu je drei CO-Gruppen, so kommt man zu dem zu Fe₂(CO)₉ isoelektronischen „[(OC)₃Rh(μ-CO)₃Rh(CO)₃]²⁺“. Da in Fe₂(CO)₉ eine Fe-Fe-Einfachbindung vorliegt, kann die Rh-Rh-Wechselwirkung (254.6 pm) ebenfalls als Einfachbindung angesehen werden. Obwohl die Längen solcher Bindungen normalerweise im Bereich von 270–280 pm liegen^[6], gibt es auch Rh-Rh-Einfachbindungen, die wesentlich kürzer sind, z. B. 238.6 pm in [Rh₂(O₂CCH₃)₄(H₂O)₂]^[7].

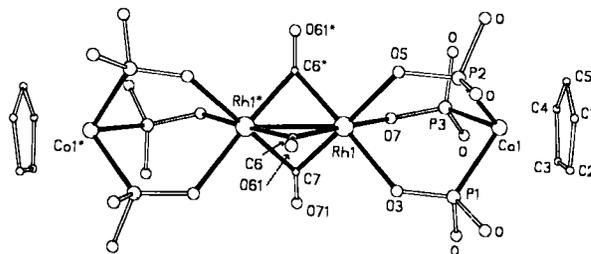


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall. Der Klarheit wegen sind die Ethylgruppen der POEt-Einheiten weggelassen. Raumgruppe C2/c, a=1013.3(3), b=1967.0(10), c=2951.2(6) pm, β=92.71(3)°, V=5.577 nm³, Z=4, μ(MoKα)=2.8 mm⁻¹; R_w=0.055, R=0.078 für alle 3642 absorptionskorrigierten Reflexe; MoKα-Strahlung, 2θ_{max}=45°. Zwei Ethylgruppen sind ungeordnet. C7 und O71 liegen auf einer zweizähligen Achse. Wichtige Bindungslängen [pm]: Rh1–Rh1* 254.6(2), Rh1–O3 218.1(5), Rh1–O5 217.2(5), Rh1–O7 217.7(5), Rh1–C6 199.4(7), Rh1–C7 198.9(9), Rh1–C6* 199.3(7), Co1–P1 216.9(3), Co1–P2 216.6(3), Co1–P3 215.9(3). Das Sternchen* weist auf symmetrieäquivalente Atome hin. Abgesehen von der RhRh-Bindung ist die Koordinationsgeometrie an Rhodium nahezu oktaedrisch. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51411, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Vorversuche haben gezeigt, daß **1** und **2** mit tertiären Phosphanen wie PR₃, R' = Et, *c*-C₆H₁₁, Ph, Verbindungen des Typs [LRh(CO)PR₃] bilden. **2** reagiert in siedendem Dichlormethan im Verlauf von mehreren Stunden, langsamer als [Cp₂Rh₂(CO)₃]^[8]. Solche Unterschiede in der Reaktivität hat man auch bei [(C₄H₄)₂Fe₂(CO)₃]^[9] und [(C₄Ph₄)₂Fe₂(CO)₃]^[10] beobachtet, die sich in der Anordnung (verbrückend/terminal) der CO-Liganden gleichermaßen unterscheiden. Die CO-Substitution an **1** verläuft dagegen sehr rasch, schneller als am isoelektronischen Cyclopentadienyl-Komplex [CpRh(CO)₂]^[11]. Das bedeutet, da die CO-Substitution an beiden Dicarbonyl-Komplexen über einen assoziativen Mechanismus verläuft, daß beim

Sauerstoff-Tripod-Ligand L^- der intermediäre Wechsel dreizählige/zweizählige Koordination energetisch günstiger ist als die „slipping reaction“ $\eta^5\text{-Cp}/\eta^3\text{-Cp}^{[12]}$. Es ist ein interessanter Aspekt der Chemie dieser Rhodium-Komplexe, daß die Sauerstoff-Tripod-Liganden an Rhodium gebunden bleiben. Es ist ganz untypisch, daß Sauerstoff-Liganden inerte Komplexe mit Metallen in niedrigen Wertigkeitsstufen bilden. Hier eröffnet sich eine Möglichkeit, den Einfluß eines Ligandentyps zu studieren, der sich in seinen sterischen und elektronischen Eigenschaften deutlich von den isoelektronischen und in der Organometall-Chemie ubiquitären C_5H_5^- und C_5Me_5^- -Liganden unterscheidet.

Eingegangen am 18. März,
in veränderter Fassung am 3. Juni 1985 [Z 1231]

- [1] W. Kläui, A. Müller, M. Scotti, *J. Organomet. Chem.* 253 (1983) 45.
 [2] W. Kläui, J. Okuda, M. Scotti, M. Valderrama, *J. Organomet. Chem.* 280 (1985) C26.
 [3] W. Kläui, A. Müller, unveröffentlicht.
 [4] Arbeitsvorschrift: **2a**: Zu einer Suspension von 35 mg (0.09 mmol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in 25 mL Chloroform gibt man eine Lösung von 131 mg (0.28 mmol) NaI in 5 mL Chloroform. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei 25°C gerührt, anschließend im Vakuum eingedampft, und der Rückstand wird mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wird aus Dichlormethan umkristallisiert. Ausbeute 66 mg (61%) gelbe, luftstabile Kristalle. - $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.75$ (virt. q, 18 H, OCH_3), 5.07 (s, 5 H, C_5H_5). - IR (KBr): 1838 (s, $\nu(\text{CO})$), 1115 cm^{-1} (s, $\nu(\text{P}=\text{O})$). - M_r (osm. CH_2Cl_2) 1184 (ber. 1192). - Korrekte C,H-Analyse. - **2b**: Aus 78 mg (0.20 mmol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ und 246 mg (0.44 mmol) NaI in 30 mL Hexan, Aufarbeitung wie oben angegeben. Ausbeute 214 mg (78%) gelbe, luftstabile Kristalle. - $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.26$ (t, 18 H, CH_3), 4.10 (m, 12 H, OCH_2), 5.00 (s, 5 H, C_5H_5). - IR (KBr): 1835 (s, $\nu(\text{CO})$), 1120 cm^{-1} (s, $\nu(\text{P}=\text{O})$). - M_r (osm. CH_2Cl_2) 1342 (ber. 1360). - Korrekte C,H-Analyse.
 [5] O. S. Mills, J. P. Nice, *J. Organomet. Chem.* 10 (1967) 337.
 [6] F. A. Cotton, *Chem. Soc. Rev.* 4 (1975) 27.
 [7] J. G. Norman, Jr., H. G. Kolari, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 791.
 [8] R. Hill, S. A. R. Knox, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 2622.
 [9] I. Fischer, K. Hildenbrand, E. Koerner von Gustorf, *Angew. Chem.* 87 (1975) 35; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 54.
 [10] S.-I. Murahashi, T. Mizoguchi, T. Hosokawa, I. Moritani, Y. Kai, M. Kohara, N. Yasuoka, N. Kasai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 563.
 [11] H. G. Schuster-Woldan, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1657.
 [12] Siehe zum Beispiel F. Basolo, R. G. Pearson: *Mechanismen in der anorganischen Chemie*, Thieme, Stuttgart 1973, Kapitel 7.1; F. Basolo, *Inorg. Chim. Acta* 50 (1981) 65; J. A. S. Howell, P. M. Burkinshaw, *Chem. Rev.* 83 (1983) 557, Abschnitt X.

Äußerst langwellige Charge-Transfer-Absorptionen von zweikernigen Komplexen mit azomodifizierten 2,2'-Bipyridyl-Liganden**

Von Stephan Kohlmann, Sylvia Ernst und Wolfgang Kaim*

Der gezielte Aufbau von Komplexen mit sehr langwelligeren Charge-Transfer-Absorptionen interessiert wegen ihrer potentiellen Verwendbarkeit zur chemischen Nutzung von Solarenergie, da ein erheblicher Teil der die Erdoberfläche erreichenden Sonnenstrahlung im nahen Infrarot (NIR) liegt^[1]. Angesichts der vorteilhaften photophysikalischen

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. S. Ernst, Dipl.-Chem. S. Kohlmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hermann-Willkomm-Stiftung, der Flughafen Frankfurt/Main AG, der BASF AG, der Degussa AG sowie von der Karl-Winnacker-Stiftung der Hoechst AG unterstützt. Für Absorptionsmessungen im NIR-Bereich danken wir Dipl.-Chem. D. Ventur und Prof. Dr. K. Wieghardt (Bochum).

Eigenschaften von Komplexen mit α -Diimin des 2,2'-Bipyridin(bpy)-Typs^[2] haben wir dieses System durch koordinationsfähige, difunktionelle π -Acceptor-Molekülteile modifiziert und insbesondere mehrere Metallkomplex-Fragmente eingeführt; diese Maßnahme sollte große Effekte hervorrufen^[3].

Wir wählten die verbrückenden Bis(Chelat)-Liganden 3,6-Bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin **1**^[4] und Azo-2,2'-dipyridin **2**^[5], die die π -elektronenarme Azo-Funktion $-\text{N}=\text{N}-$ ^[6] enthalten, und berichten über die zweikernigen Komplexe **1a-d** und **2a, d** mit low-spin- d^6 -Metallkomplex-Fragmenten^[7] (siehe Tabelle 1).

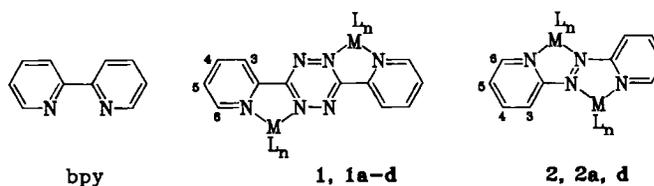


Tabelle 1. Langwellige Absorptionsmaxima λ (nm) und Reduktionspotentiale E_{red} [V vs. SCE] [a] der Liganden **1** und **2** und ihrer zweikernigen d^6 -Metall-Komplexe.

Verb.	ML_n	λ (Toluol)	λ (Acetonitril)	E_{red}
1	—	546	540	-0.72
1a	$\text{Mo}(\text{CO})_4$	909	819	-0.07
1b	$\text{W}(\text{CO})_4$	905	814	-0.06
1c	<i>fac</i> - $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}$	903	762	[b]
1d	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$	[c]	688	-0.03 [d]
2	—	466	460	-0.96
2a	$\text{Mo}(\text{CO})_4$	918 [e]	815	+0.04
2d	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$	[c]	790	+0.27 [d]

[a] Messungen in Dimethylformamid/0.1 M $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$, Cyclovoltmetrie an einer Glaskohlenstoffelektrode. [b] Irreversible Stufe. [c] Messungen nicht möglich wegen Unlöslichkeit. [d] Messung in Acetonitril/0.1 M $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$. [e] Absorptionsmaximum von 952 nm in Isooctan.

Die langwelligen Absorptionsmaxima, die bei den Liganden aufgrund von $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungen bereits im sichtbaren Bereich und in den einkernigen Komplexen^[8] zwischen 550 und 700 nm liegen, erreichen in den zweikernigen Komplexen den NIR-Bereich (Abb. 1, Tabelle 1).

Sowohl die Extinktionskoeffizienten ($\epsilon = 10^4$ - $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) als auch die charakteristische Lösungsmittelabhängigkeit (negative Solvatochromie^[9]) weisen auf Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Übergänge hin; für die Komplexe **1a, d** bestätigen ESR-Untersuchungen redu-

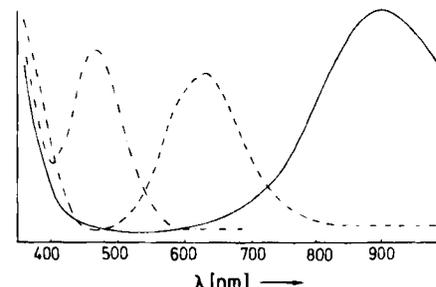


Abb. 1. Absorptionsspektren des Liganden **2** (· · ·), des einkernigen Komplexes $[\text{2 Mo}(\text{CO})_4]$ (- - -) und des zweikernigen Komplexes $[\text{2 Mo}(\text{CO})_4]_2$ **2a** (—) in Toluol (Bandenintensitäten nicht maßstäblich). Lösungen des einkernigen Komplexes sind tiefblau, Lösungen von **2a** haben aufgrund der Absorptionslücke im Sichtbaren eine schwachgrüne Farbe (Bandenausläufer aus dem NIR- und UV-Bereich).