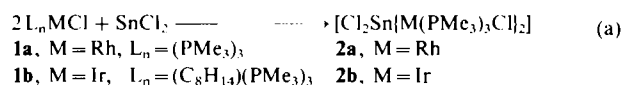


# Synthese, Struktur und Bindungsverhältnisse von $[\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}]_2] \cdot \text{THF}$ , einer ungewöhnlichen $\text{Sn}^{\text{II}}-\text{Rh}^{\text{I}}$ -Verbindung\*\*

Von Dominic M. T. Chan und Todd B. Marder\*

Es ist seit langem bekannt, daß Übergangsmetallkomplexe der Gruppe 8 mit Zinn(II)-halogeniden zu wirksamen Katalysatoren für Hydrierung, Hydroformylierung und Isomerisierung reagieren<sup>[1,2]</sup>. Obwohl ein starkes Interesse an diesen Systemen besteht, ist die genaue Natur des aktiven Katalysators noch ungeklärt. Es ist deshalb wichtig, die möglichen Geometrien und Bindungsarten von  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Verbindungen mit Metallen der Gruppe 8 zu untersuchen. Bekannt ist die Reaktion von  $\text{SnCl}_2$  mit *trans*- $[\text{M}(\text{PR}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$ -Komplexen ( $\text{M} = \text{Ir}^{\text{III}}$  und  $\text{M} = \text{Rh}^{\text{III}}$ ) zu ungewöhnlichen 1:1- ( $\text{Ir}:\text{Sn}$ ) bzw. 2:2-Verbindungen ( $\text{Rh}:\text{Sn}$ ) und eine Untersuchung über  $\text{Ir}_2\text{-Pb}^{\text{II}}$ - und  $\text{Ir}_2\text{-Tl}^{\text{I}}$ -Addukte<sup>[5]</sup>. Wir berichten hier über Synthese und Struktur der ersten Lewis-Säure-Base-Verbindungen, die eine  $\text{SnCl}_2$ - und zwei  $\text{L}_3\text{MCl}$ -Einheiten enthalten ( $\text{M} = \text{Rh}$ ,  $\text{Ir}$ ;  $\text{L} = \text{PMe}_3$ ), sowie über die Bindungsverhältnisse der Komplexe. Im Gegensatz zu den  $\text{Rh}_2$ - und  $\text{Ir}_2$ -Komplexen<sup>[4,5]</sup>, in denen zwei  $\text{Rh}$ - bzw.  $\text{Ir}$ -Zentren von einem Paar verbrückender Phosphanliganden zusammengehalten werden, liegt bei den hier vorgestellten Verbindungen keine derartige Überbrückung vor.

$\text{SnCl}_2$  reagiert schnell und glatt mit 2 Äquiv.  $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}]$  **1a** bei Raumtemperatur in THF zu einer intensiv purpurroten Lösung. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man den diamagnetischen Komplex  $[\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}]_2]$  **2a**<sup>[6]</sup> in 89% Ausbeute als Kristalle, die im durchscheinenden Licht rot und im reflektierten Licht grün erscheinen. Analog ergibt die Reaktion von  $\text{SnCl}_2$  mit 2 Äquiv.  $[\text{Ir}(\text{cycloocten})(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}]$  **1b**<sup>[7]</sup> eine blaue Lösung, aus der  $[\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}]_2]$  **2b**<sup>[6]</sup> in 97% Ausbeute erhalten werden konnte [Gl. (a)].



Die Röntgenbeugungsanalyse an einem Einkristall der  $\text{SnRh}_2$ -Verbindung **2a**<sup>[8]</sup> ergab Folgendes (Abb. 1): Die  $\text{Rh}_2\text{SnCl}_2$ -Einheit hat eine stark verzerrte Geometrie; das Zinnatom ist weder tetraedrisch noch trigonal-bipyramidal (*tbp*) koordiniert, und zwischen den beiden Rhodiumatomen besteht praktisch keine Wechselwirkung ( $d(\text{Rh}-\text{Rh}) = 5.1 \text{ \AA}$ ). Die  $\text{P}_3\text{RhCl}$ -Einheiten sind schwach pyramidal, wobei das  $\text{Rh}$ -Atom  $0.33 \text{ \AA}$  über der „besten“ Ebene von  $\text{Cl}$ - und  $\text{P}$ -Atomen liegt<sup>[9]</sup>.

Mit anderen Komplexen wie  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]^{\text{[10]}}$  und  $[\text{Ir}(\text{PEt}_3)_3\text{Cl}]^{\text{[7]}}$  bildet  $\text{SnCl}_2$  keine Addukte. Die Reaktion von  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Halogeniden mit einem komplexierten  $d^8$ -Metallhalogenid führt häufig über eine  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Insertion in die Metall-Halogen-Bindung zu einem Trihalogenzinn-Komplex<sup>[3,10]</sup> [Gl. (b)]. Die Bildung einfacher  $\text{Rh}_2\text{Sn}$ - und  $\text{Ir}_2\text{Sn}$ -

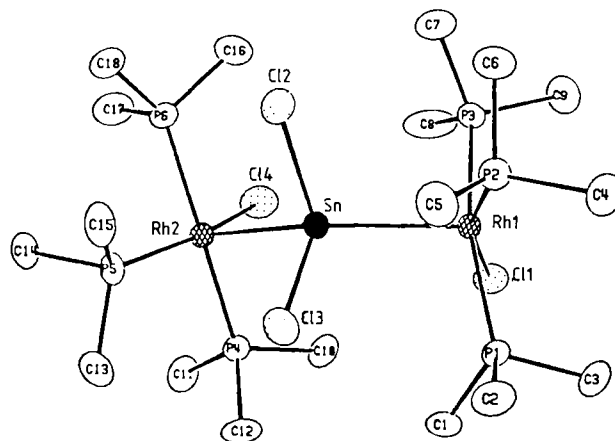
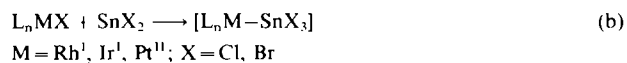


Abb. 1. Perspektivische Zeichnung der Struktur von  $[\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}]_2]$  **2a** in Kristallen von **2a** · THF (Schwungungsellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Das THF-Molekül und die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $\text{Sn}-\text{Rh}1 = 2.712(1)$ ,  $\text{Sn}-\text{Rh}2 = 2.721(1)$ ,  $\text{Rh}1-\text{Cl}1 = 2.417(2)$ ,  $\text{Rh}2-\text{Cl}4 = 2.420(2)$ ,  $\text{Sn}-\text{Cl}2 = 2.557(2)$ ,  $\text{Sn}-\text{Cl}3 = 2.543(2)$ ;  $\text{Rh}1-\text{Sn}-\text{Rh}2 = 142.52(3)$ ,  $\text{Cl}2-\text{Sn}-\text{Cl}3 = 92.28(9)$ ,  $\text{P}1-\text{Rh}1-\text{Sn} = 100.81(6)$ ,  $\text{Cl}1-\text{Rh}1-\text{P}2 = 159.04(9)$ .

Verbindungen gelingt offensichtlich nur bei Verwendung von Trimethylphosphan als Übergangsmetallligand<sup>[11]</sup>. Somit sind hohe Elektronendichte und fehlende sterische Hinderung am Metallzentrum für eine erfolgreiche Komplexierung erforderlich.



Die Bindung zwischen  $\text{Rh}$  und  $\text{Sn}$  in **2a** erfordert eine Erklärung. Ein VB-Ansatz ergibt zwei extreme Modelle für die  $\text{Rh}-\text{Sn}$ -Wechselwirkungen: Die  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Zentren können über gefüllte  $d_{z^2}$ -Orbitale unter Bildung einer  $\sigma$ -Donorbindung mit einem leeren  $p$ -Orbital von  $\text{Sn}^{\text{II}}$  wechselwirken. Dies würde für  $\text{Sn}$  zehn Valenzelektronen ergeben, und man würde eine *tbp*-Struktur mit einer linearen  $\text{Rh}-\text{Sn}-\text{Rh}$ -Anordnung und einem äquatorialen einsamen Elektronenpaar am  $\text{Sn}$ -Atom erwarten. Die  $\text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl}$ - und  $\text{Rh}-\text{Sn}-\text{Rh}$ -Winkel ( $92.28^\circ$  bzw.  $142.5^\circ$ ) und die pyramidale Struktur der  $\text{P}_3\text{RhCl}$ -Einheit sind mit diesem einfachen Modell jedoch nicht in Einklang. Das andere Extrem würde  $sp^3$ -Hybridisierung am  $\text{Sn}$  voraussetzen. Dabei würden zwei Orbitale mit zusammen zwei Elektronen entstehen, die dann benutzt werden könnten, mit der symmetrieadaptierten Linearkombination der zwei freien  $\text{Rh}-5p_z$ -Orbitale eine Zweielektronen-Dreizentrenverbindung zu bilden. Dies würde zu einer tetraedrischen Geometrie am  $\text{Sn}$ -Atom mit einem  $\text{Rh}-\text{Sn}-\text{Rh}$ -Winkel um  $109^\circ$  führen. Offensichtlich reicht keines der Modelle aus, um die neuartige Struktur von **2a** zu erklären. Die Realität dürfte am besten durch ein Bild zu beschreiben sein, das von beiden Modellen etwas hat, d.h. einen bestimmten Grad an Mitwirkung der beiden gefüllten  $\text{Rh}-4d_{z^2}$ - und leeren  $\text{Rh}-5p_z$ -Orbitale annimmt. Vorläufige Ergebnisse von MO-Rechnungen und eine sorgfältige Berücksichtigung der oben diskutierten Strukturmodelle legen den Schluß nahe, daß die Extremfälle wegen starker sterischer Wechselwirkungen nicht zum Zug kommen. Die sehr hohe Sauerstoffempfindlichkeit von **2a, b** weist die Komplexe als elektronenreich (hochliegendes HOMO) aus, und die Absorptionsspektren<sup>[6]</sup> deuten auf einen erlaubten Elektronenübergang in ein tief liegendes LUMO hin. Weitere Synthesestudien und MO-Rechnungen (Extended-Hückel und SCF-X $\alpha$ ) sollen hel-

\* Prof. T. B. Marder [†], Dr. D. M. T. Chan  
Central Research and Development Division  
E.I. Du Pont de Nemours and Company, Experimental Station  
Wilmington, DE 19898 (USA)

[†] Neue Adresse:  
The Guelph-Waterloo Centre for Graduate Work in Chemistry  
Waterloo Campus, Department of Chemistry  
University of Waterloo  
Waterloo, Ontario N2L 3G1 (Kanada)

\*\* Wir danken J. Feaster, B. West, M. A. Cushing, Jr. und der Molecular Structure Corporation für technische Unterstützung sowie Dr. D. L. Thorn für viele hilfreiche Vorschläge zur Erklärung der Bindungsverhältnisse.

fen, die Bindungsverhältnisse, Spektren und Reaktivität der neuartigen Komplexe zu erhellen.

Eingegangen am 9. Oktober 1987 [Z 2471]

- [1] K. A. Ostoja Starzewski, P. S. Pregosin in: *Catalytic Aspects of Metal Phosphine Complexes*, American Chemical Society, Washington 1982, S. 23, zit. Lit.: G. K. Anderson, H. C. Clark, J. A. Davies, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 427, 434; G. K. Anderson, C. Billard, H. C. Clark, J. A. Davies, C. S. Wong, *ibid.* 22 (1983) 439.
- [2] H. Moriyama, T. Aoki, S. Shinoda, Y. Saito, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1982, 369; A. V. Romanenko, V. L. Kuznetsov, A. P. Shepin, V. I. Zaikovskii, P. A. Zhdan, L. M. Plyasova, Y. Z. Yermakov, *React. Kinet. Catal. Lett.* 21 (1982) 55; H. Singer, J. D. Umpleby, *Tetrahedron* 28 (1972) 5769; J. Kasper, R. Spogliarich, M. Graziani, *J. Organomet. Chem.* 231 (1982) 71.
- [3] M. Kretschmer, P. S. Pregosin, *Inorg. Chim. Acta* 61 (1982) 247.
- [4] A. L. Balch, H. Hope, F. E. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6936.
- [5] A. L. Balch, J. K. Nagle, M. M. Olmstead, P. E. Reedy, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4123.
- [6] **2a**:  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ):  $\delta$  = 3.55 (m, 4H, THF), 1.56 (br. t,  $J_{\text{PH}} = 4$  Hz, 36H,  $\text{PMe}_3$ ), 1.45 (m, 4H, THF), 1.41 (br. d,  $J_{\text{PH}} = 9$  Hz, 18H,  $\text{PMe}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 22.50 (d,  $J_{\text{PC}} = 30$  Hz), 19.00 (t,  $J_{\text{PC}} = 15$  Hz);  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (149 MHz, THF):  $\delta$  = 473.3 (br. s, Halbwertsbreite = 450 Hz);  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.7 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ):  $\delta$  = -4.75 (dt,  $I_{\text{RHP}} = 165$  Hz,  $J_{\text{PP}} = 36$  Hz, 1P), -9.53 (dd,  $J_{\text{RHP}} = 116$  Hz,  $J_{\text{PP}} = 36$  Hz, 2P);  $\text{Fp} = 160-200^\circ\text{C}$  (Zers.); UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\text{THF}) = 550.7$  nm ( $\epsilon = 83500$ ). **2b**:  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ):  $\delta$  = 3.55 (m, 4H, THF), 1.67 (br. t,  $J_{\text{PH}} = 3.5$  Hz, 36H), 1.61 (br. d,  $J_{\text{PH}} = 9.5$  Hz, 18H), 1.45 (m, 4H, THF);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 23.60 (d,  $J_{\text{PC}} = 39$  Hz), 19.12 (t,  $J_{\text{PC}} = 17.5$  Hz);  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.7 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ):  $\delta$  = -27.73 (d,  $J_{\text{PP}} = 24$  Hz, 2P), -44.41 (t,  $J_{\text{PP}} = 24$  Hz, 1P);  $\text{Fp} = 160^\circ\text{C}$  (Zers.); UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\text{THF}) = 581$  nm ( $\epsilon = 16000$ ).
- [7] T. Herskovitz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] **2a**·THF:  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{OP}_2\text{Rh}_2\text{Sn}$ ; 994.89; nadelförmige Kristalle wurden durch langsames Verdampfen von Benzol erhalten; monoklin;  $C_2^2-P_n$  (Nr. 7);  $a = 10.296(5)$ ,  $b = 15.628(7)$ ,  $c = 12.960(3)$  Å;  $\beta = 98.41(3)^\circ$ ;  $V = 2063(3)$  Å $^3$ ;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.60$  g cm $^{-3}$ . Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer;  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å), Graphitmonochromator;  $2\theta \leq 50^\circ$ ; 3609 Reflexe; es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt,  $\mu = 18.7$  cm $^{-1}$ ; Strukturlösung und Verfeinerung PDP-11/60 gestütztes TEXRAY-System; Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst, die die Position der drei schweren Atome ergab. Die Lage der übrigen Atome wurde in einer anschließenden Differenz-Fourier-Synthese gelöst. Die Wasserstoffatome wurden in berechneten Positionen einbezogen (Annahme idealisierter Geometrie mit C-H = 0.95 Å,  $B_{\text{H}} = 6.0$ ) und nicht verfeinert. Vollmatrix-kleinste Quadrate-Verfeinerung, 324 Variable, 3177 beobachtete Reflexe [ $|F_o|^2 > 3\sigma(|F_o|^2)$ ],  $R = 0.027$ ,  $R_w = 0.034$ , Fourier-Restdichte  $0.55$  e $^-$  Å $^{-3}$ . Die Kristallstrukturanalyse wurde von der Molecular Structure Corporation, College Station, TX, USA, durchgeführt. - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52816, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] Bezüglich Synthese und Struktur von **1a** vgl.: R. A. Jones, F. M. Real, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 511.
- [10] J. F. Young, R. D. Gillard, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1964, 5176; D. P. Krut'ko, A. B. Permin, V. S. Petrosyan: Abstracts of Papers, 4th Int. Symp. Homogeneous Catalysis, Leningrad, UdSSR, September 1984, Kurzreferate P1-63.
- [11] Unser Komplex kann als verwandt zum  $[\text{SnX}_2(\text{NMe}_2)_2]$ -System (C. C. Hsu, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2529) betrachtet werden.

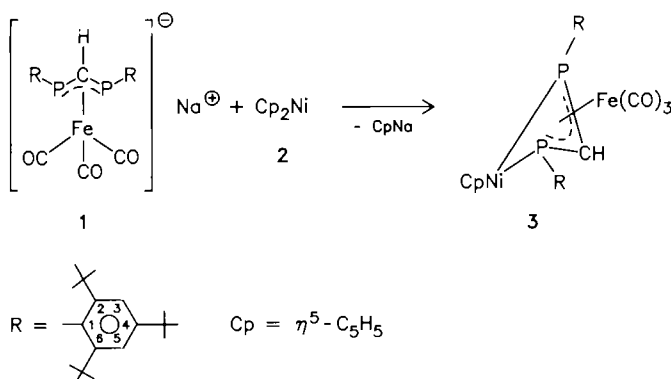
## Das erste an zwei Metallzentren koordinierte Diphosphaallylsystem\*\*

Von Rolf Appel\*, Winfried Schuhn und Martin Nieger

Die Komplexierung von Verbindungen, in denen Phosphor an Mehrfachbindungen beteiligt ist, durch Übergangsmetallkomplexfragmente wurde in den letzten Jah-

ren intensiv untersucht. Dabei konnte sowohl terminale ( $\eta^1$ -)Koordination, wie bei Phosphanen, als auch side-on- ( $\eta^2$ -)Koordination, wie bei Alkenen und Alkinen, beobachtet werden. Die Kombination beider Bindungstypen ließ sich ebenfalls realisieren<sup>[1]</sup>. Die beiden Koordinationsmöglichkeiten von Phosphaallylverbindungen ( $\eta^3$  und  $\eta^1$ ) konnten bisher nur mit dem 1-Phosphaallylsystem verwirklicht werden<sup>[2]</sup>.

Wir erhielten nun den ersten Diphosphaallylkomplex, bei dem zusätzlich zum  $\eta^3$ -koordinierten Tricarbonylisenframent über die freien Elektronenpaare beider Phosphoratome ein weiteres Metallatom gebunden ist. Aus dem Natrium[(diphosphaallyl)ferrat] **1**<sup>[3]</sup> und Nickelocen **2** entsteht in THF bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Cyclopentadienyl-natrium eine schwarzbraune Lösung von **3**, aus der nach chromatographischer Aufarbeitung schwarze Kristalle von **3** isoliert wurden.



Elementaranalyse, IR- und NMR-spektroskopische Daten (Tabelle 1) sowie das Massenspektrum sind in Einklang mit der angegebenen Struktur. Charakteristisch ist insbesondere das Singulett im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum bei hohem Feld für beide Phosphoratome.

Nach einer röntgenographischen Strukturbestimmung (Abb. 1)<sup>[4]</sup> bilden die C $^1$ -Atome der Arylreste und das PCHP-Gerüst die für Phosphaallylsysteme typische Ebene<sup>[5]</sup>. Die  $\eta^3$ -Koordination an das Eisenatom wird durch den geringen Abstand des Allyl-C-Atoms (202.5 pm) bestätigt. Die Längen der koordinativen Bindungen zum Nickelatom (220 pm) entsprechen den bei anderen (Phosphan)nickelkomplexen gefundenen Werten<sup>[6]</sup>.

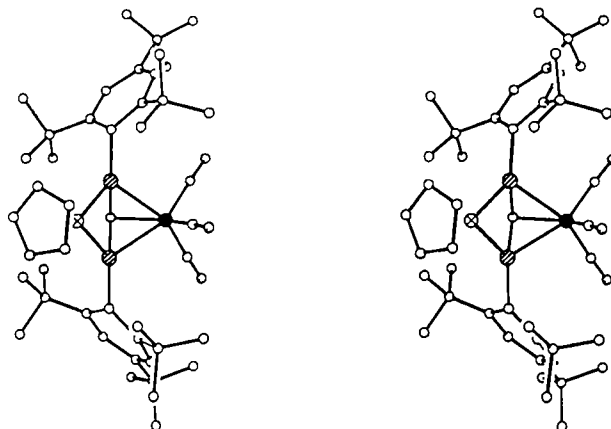


Abb. 1. Stereozeichnung der Struktur von **3** im Kristall. ● Fe, ○ Ni, ⊗ P. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] (Standardabweichungen in Klammern): Fe-P 231.0(2)/230.7(2), Fe-C(Allyl) 202.5(7), P-C(Allyl) 176.0(7)/176.8(7), Ni-P 219.4(2)/220.1(2); PCP 91.1(3), PFeP 66.1(1), PNiP 69.9(1); Diederwinkel PCP/PNiP 35.1.

[\*] Prof. Dr. R. Appel, W. Schuhn, M. Nieger  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[\*\*] Niederkordinierte Phosphorverbindungen, 63. Mitteilung. 62. Mitteilung: R. Appel, J. Kochta, V. Winkhaus, *Chem. Ber.*, im Druck.