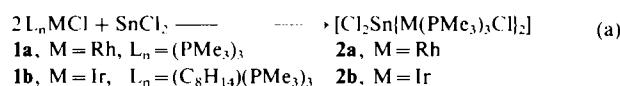


# Synthese, Struktur und Bindungsverhältnisse von $[Cl_2Sn[Rh(PMe_3)_3Cl]_2 \cdot THF]$ , einer ungewöhnlichen $Sn^{II}$ -Rh<sup>I</sup>-Verbindung\*\*

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  $Sn^{II}$ -Verbindungen mit Metallen der Gruppe 8 zu untersuchen. Bekannt ist die Reaktion von  $SnCl_2$  mit *trans*-[M(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)Cl]-Komplexen (M=Ir<sup>3+</sup> und M=Rh<sup>4+</sup>) zu ungewöhnlichen 1:1- (Ir:Sn) bzw. 2:2-Verbindungen (Rh:Sn) und eine Untersuchung über Ir<sup>I</sup>-Pb<sup>II</sup>- und Ir<sup>I</sup>-Tl<sup>I</sup>-Addukte<sup>[3]</sup>. Wir berichten hier über Synthese und Struktur der ersten Lewis-Säure-Base-Verbindungen, die eine  $SnCl_2$ - und zwei L<sub>3</sub>MCl-Einheiten enthalten (M=Rh, Ir; L=PMe<sub>3</sub>), sowie über die Bindungsverhältnisse der Komplexe. Im Gegensatz zu den Rh<sub>2</sub>- und Ir<sub>2</sub>-Komplexen<sup>[4,5]</sup>, in denen zwei Rh- bzw. Ir-Zentren von einem Paar verbrückender Phosphanliganden zusammengehalten werden, liegt bei den hier vorgestellten Verbindungen keine derartige Überbrückung vor.

$SnCl_2$  reagiert schnell und glatt mit 2 Äquiv. [Rh(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl] **1a** bei Raumtemperatur in THF zu einer intensiv purpurroten Lösung. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man den diamagnetischen Komplex  $[Cl_2Sn[Rh(PMe_3)_3Cl]_2$  **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  $SnCl_2$  mit 2 Äquiv. [Ir(cycloocten)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl] **1b**<sup>[7]</sup> eine blaue Lösung, aus der  $[Cl_2Sn[Ir(PMe_3)_3Cl]_2$  **2b**<sup>[6]</sup> in 97% Ausbeute erhalten werden konnte [Gl. (a)].



Die Röntgenbeugungsanalyse an einem Einkristall der SnRh<sub>2</sub>-Verbindung **2a**<sup>[8]</sup> ergab Folgendes (Abb. 1): Die Rh<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>-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 ( $d(Rh-Rh) = 5.1 \text{ \AA}$ ). Die P<sub>3</sub>RhCl-Einheiten sind schwach pyramidal, wobei das Rh-Atom 0.33 Å über der „besten“ Ebene von Cl- und P-Atomen liegt<sup>[9]</sup>.

Mit anderen Komplexen wie [Rh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]<sup>[10]</sup> und [Ir(PF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]<sup>[7]</sup> bildet  $SnCl_2$  keine Addukte. Die Reaktion von  $Sn^{II}$ -Halogeniden mit einem komplexierten d<sup>8</sup>-Metallhalogenid führt häufig über eine  $Sn^{II}$ -Insertion in die Metall-Halogen-Bindung zu einem Trihalogenzinn-Komplex<sup>[4,10]</sup> [Gl. (b)]. Die Bildung einfacher Rh<sub>2</sub>Sn- und Ir<sub>2</sub>Sn-

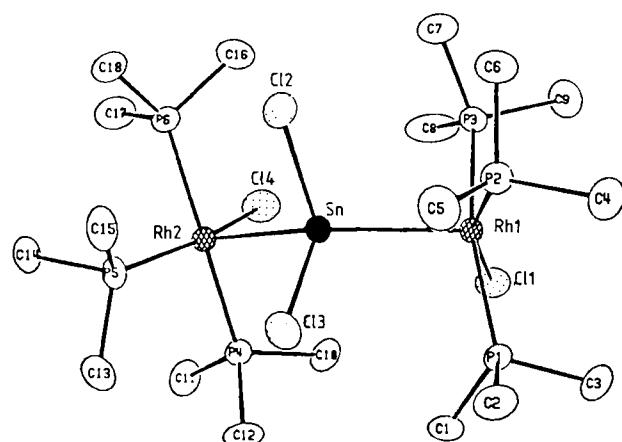
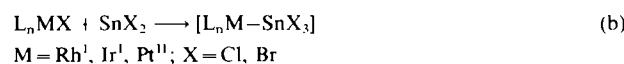


Abb. 1. Perspektivische Zeichnung der Struktur von  $[Cl_2Sn[Rh(PMe_3)_3Cl]_2$  **2a** in Kristallen von **2a** · THF (Schwingungsellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Das THF-Molekül und die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungsängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Sn-Rh1 = 2.712(1), Sn-Rh2 = 2.721(1), Rh1-Cl1 = 2.417(2), Rh2-Cl4 = 2.420(2), Sn-Cl2 = 2.557(2), Sn-Cl3 = 2.543(2); Rh1-Sn-Rh2 = 142.52(3), Cl2-Sn-Cl3 = 92.28(9), P1-Rh1-Sn = 100.81(6), Cl1-Rh1-P2 = 159.04(9).

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



Die Bindung zwischen Rh und Sn in **2a** erfordert eine Erklärung. Ein VB-Ansatz ergibt zwei extreme Modelle für die Rh-Sn-Wechselwirkungen: Die Rh<sup>I</sup>-Zentren können über gefüllte d<sub>z2</sub>-Orbitale unter Bildung einer  $\sigma$ -Donorbindung mit einem leeren p-Orbital von  $Sn^{II}$  wechselwirken. Dies würde für Sn zehn Valenzelektronen ergeben, und man würde eine tbp-Struktur mit einer linearen Rh-Sn-Rh-Anordnung und einem äquatorialen einsamen Elektronenpaar am Sn-Atom erwarten. Die Cl-Sn-Cl- und Rh-Sn-Rh-Winkel (92.28° bzw. 142.5°) und die pyramidale Struktur der P<sub>3</sub>RhCl-Einheit sind mit diesem einfachen Modell jedoch nicht in Einklang. Das andere Extrem würde sp<sup>3</sup>-Hybridisierung am Sn voraussetzen. Dabei würden zwei Orbitale mit zusammen zwei Elektronen entstehen, die dann benutzt werden könnten, mit der symmetrieadaptierten Linearkombination der zwei freien Rh-5p<sub>z</sub>-Orbitale eine Zweielektronen-Dreizentrenverbindung zu bilden. Dies würde zu einer tetraedrischen Geometrie am Sn-Atom mit einem Rh-Sn-Rh-Winkel um 109° 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 Rh-4d<sub>z2</sub>- und leeren Rh-5p<sub>z</sub>-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 Sauerstoffsensibilität von **2a**, **b** weist die Komplexe als elektronenreich (hochliegendes HOMO) aus, und die Absorptionsspektren<sup>[6]</sup> deuten auf einen erlaubten Elektronenübergang in ein tiefliegendes LUMO hin. Weitere Synthesestudien und MO-Rechnungen (Extended-Hückel und SCF-Xα) 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. Shepelin, 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, 4 H, THF), 1.56 (br. t,  $J_{\text{PH}} = 4$  Hz, 36 H, PMe<sub>3</sub>), 1.45 (m, 4 H, THF), 1.41 (br. d,  $J_{\text{PH}} = 9$  Hz, 18 H,  $^2\text{PMe}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 22.50$  (d,  $J_{\text{PC}} = 30$  Hz), 19.00 (t,  $J_{\text{PC}} = 15$  Hz);  $^{19}\text{Sn-NMR}$  (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,  $J_{\text{RP}} = 165$  Hz,  $J_{\text{PP}} = 36$  Hz, 1 P),  $-9.53$  (dd,  $J_{\text{RP}} = 116$  Hz,  $J_{\text{PP}} = 36$  Hz, 1 P);  $F_p = 160$  °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, 4 H, THF), 1.67 (br. t,  $J_{\text{PH}} = 3.5$  Hz, 36 H), 1.61 (br. d,  $J_{\text{PH}} = 9.5$  Hz, 18 H), 1.45 (m, 4 H, 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, 2 P),  $-44.41$  (t,  $J_{\text{PP}} = 24$  Hz, 1 P);  $F_p = 160$  °C (Zers.); UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\text{THF}) = 581$  nm ( $\epsilon = 16000$ ).  
**7:** T. Herskovitz, unveröffentlichte Ergebnisse.  
**8:** **2a · THF:**  $C_{22}H_{62}Cl_4OP_2Rh_2Sn$ : 994.89; nadelförmige Kristalle wurden durch langsames Verdampfen von Benzol erhalten; monoklin;  $C_2^2 \cdot P_n$  (Nr. 7);  $a = 10.296(5)$ ,  $b = 15.628(7)$ ,  $c = 12.960(3)$  Å;  $\beta = 98.41(3)$ °;  $V = 2063(3)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{her.}} = 1.60$  g cm<sup>-3</sup>. Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer;  $M_{\text{MoK}\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å), Graphitmonochromator;  $23 \pm 1^\circ$ ;  $2 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ; 3609 Reflexe; es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt,  $\mu = 18.7$  cm<sup>-1</sup>; 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-H=6.0) und nicht vereinigt. Vollmatrix-kleinste Quadrate-Verfeinerung, 324 Variable, 3177 beobachtete Reflexe [ $|F_0|^2 > 3\sigma(|F_0|^2)$ ],  $R = 0.027$ ,  $R_w = 0.034$ . Fourier-Restdichte  $0.55 \text{ e}^\ominus \text{ Å}^{-3}$ . 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:** Bezuglich 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 PI-63.  
**11:** Unser Komplex kann als verwandt zum  $[\text{SnX}_2(\text{NMe}_3)_2]$ -System (C. C. Hsu, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2529) betrachtet werden.

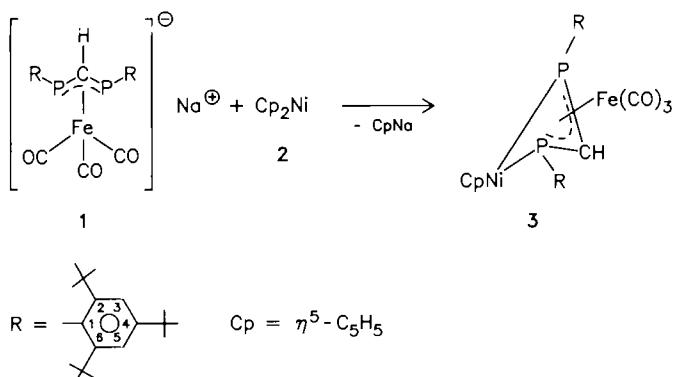
## Das erste an zwei Metallzentren koordinierte Diphosphaallylsystem\*\*

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 Tricarbonyleisenfragment 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 Cyclopentadienylnatrium 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 homem Feld für beide Phosphoratome.

Nach einer röntgenographischen Strukturbestimmung (Abb. 1)<sup>[4]</sup> bilden die C<sup>1</sup>-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>.

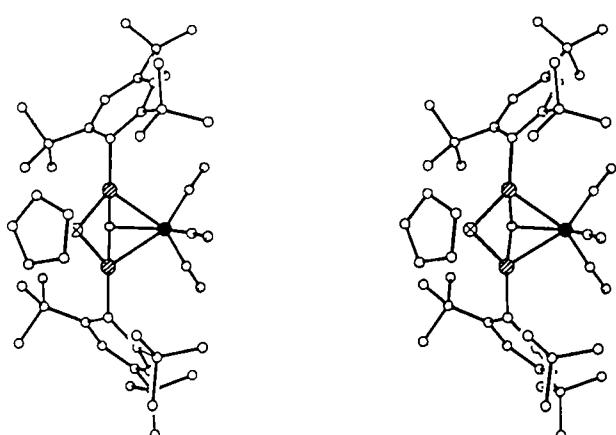


Abb. 1. Stereozeichnung der Struktur von **3** im Kristall. ● Fe, ⊗ Ni, ○ P. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): Fe-P 231.0(2)/230.7(2), Fe-C(Allyl) 202.5(7), P-C(Allyl) 176.0(7)/176.8(7), Ni-P 219.4(2)/220.1(2); PCP 91.1(3), PFeP 66.1(1), PNiP 69.9(1); Diederwinkel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