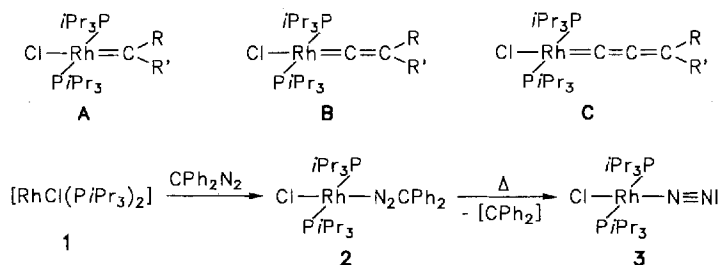


Carbenrhodium-Komplexe mit Diaryl- und Alkyl(aryl)carbenen als Liganden: Das fehlende Glied in der Reihe der Doppelbindungssysteme *trans*-[RhCl{C(=C)_nRR'}(L)₂], *n* = 0, 1 und 2**

Von Peter Schwab, Norbert Mahr, Justin Wolf und Helmut Werner*

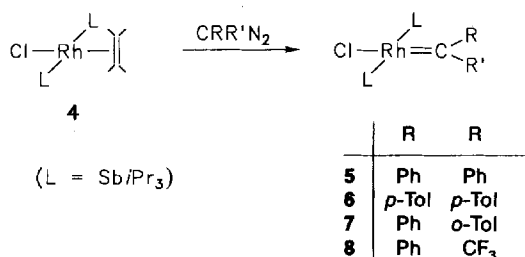
Professor Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet

Bisher sind nur wenige vergleichende Studien zur Reaktivität homologer Trialkylphosphan- und Trialkylstiban-Übergangsmetallkomplexe durchgeführt worden^[1]. Wir beobachteten einen bemerkenswerten Unterschied im Verhalten von Rhodium(I)-Verbindungen mit *PiPr*₃ und *SbiPr*₃ als Liganden, als wir versuchten, den schon bekannten Vinyliden- und Propadienylidenkomplexen des Typs **B**^[2] und **C**^[3] die entsprechenden Carbenkomplexe **A** an die Seite zu stellen. Dieses bisher noch fehlende Glied in der Reihe der Rh-C-Doppelbindungssysteme **A-B-C** läßt sich nicht aus **1** (dem Ausgangsmaterial für die Synthesen von **B** und **C**) herstellen, da der aus **1** und CPh₂N₂ zugängliche Diazoalkan-Komplex **2** (siehe Schema 1) beim Erwärmen nicht N₂, sondern CPh₂ abspaltet und die Distickstoff-Verbindung **3**^[4] bildet. Das ursprüngliche Ziel wird jedoch erreicht, wenn man von einem Rhodiumkomplex mit zwei *SbiPr*₃-Liganden ausgeht und nach der Knüpfung der Carben-Metall-Bindung einen Ligandenaustausch vornimmt. Entscheidend ist dabei, daß für die Stibankomplexe aufgrund des größeren Abstands M-Sb (verglichen mit M-P) und der schwächeren Bindung M-SbR₃ (verglichen mit M-PR₃^[1]) Reaktionswege offen stehen, die für den Phosphankomplex kinetisch erschwert sind.



Schema 1.

Die Reaktion von **4**^[5] mit CPh₂N₂ in Pentan führt bei Raumtemperatur sehr rasch zu einer Verdrängung des Ethen- durch den Diphenylcarben-Liganden. Man isoliert mit 96% Ausbeute olivgrüne Kristalle von **5** (Schema 2), die



Schema 2.

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. P. Schwab, Dipl.-Chem. N. Mahr, Dr. J. Wolf
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4605

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 347), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG gefördert.

in fester Form bei -20 °C unter Argon haltbar sind, sich aber in Lösung innerhalb von Stunden zersetzen. Die Kristallstrukturanalyse von **5** (Abb. 1) zeigt^[6], daß das Rhodium verzerrt quadratisch-planar koordiniert ist, wobei der Winkel Sb1-Rh-Sb2 mit 155.48(2)°, vermutlich wegen der Abstoßung der Isopropyl- und Phenylgruppen, erheblich von 180° abweicht. Der Abstand Rh-C1 ist erstaunlich kurz

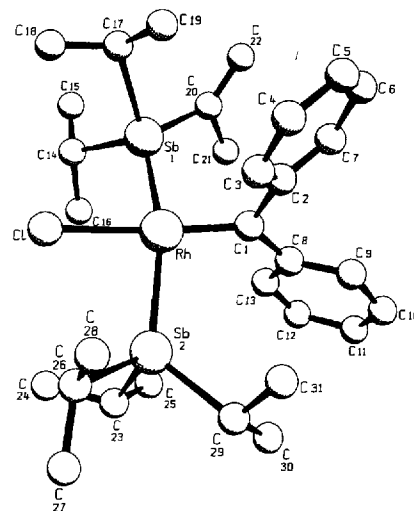


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh-Sb1 2.5843(5), Rh-Sb2 2.5633(5), Rh-Cl 2.452(1), Rh-C1 1.863(4), C1-C2 1.489(6), C1-C8 1.497(6); Sb1-Rh-Sb2 155.48(2), Cl-Rh-C1 171.0(1), Sb1-Rh-Cl 84.15(3), Sb1-Rh-C1 96.8(1), Sb2-Rh-Cl 84.75(3), Sb2-Rh-C1 97.6(1), Rh-Cl-C2 115.7(3), Rh-Cl-C8 127.6(3), C2-C1-C8 116.6(4).

(nach unseren Kenntnissen ist es der kürzeste bisher gefundene Rh-C(Carben)-Abstand überhaupt^[7]), was auf einen hohen Rh-C-Rückbindungsanteil hinweist. Mit Di-*p*-tolyl-diazomethan, Phenyl-*o*-tolyl-diazomethan und selbst mit Phenyl(trifluormethyl)diazomethan sind die zu **5** analogen Komplexe **6-8** ebenfalls in nahezu quantitativer Ausbeute erhältlich; dabei nimmt die Bildungsgeschwindigkeit in der Reihe **6** < **7** < **5** < **8** zum Alkyl(aryl)-Derivat deutlich zu. Die Zusammensetzung von **6-8** ist durch die analytischen und spektroskopischen Daten (Tabelle 1) eindeutig belegt. **4** reagiert mit Benzoyldiazomethan und Azibenzil ebenfalls sehr rasch (Ether, -78 °C), doch wird dabei nicht ein Carben-, sondern ein Diazoalkankomplex gebildet.

Wie in Schema 3 gezeigt, läßt sich ausgehend von den quadratisch-planaren Carbenrhodium-Verbindungen eine interessante Folgechemie entwickeln. **5** und **7** reagieren mit NaC₅H₅ in THF zu den Halbsandwichkomplexen **9** bzw. **10** (70–80% Ausbeute). Die Tatsache, daß **9** und **10** im Unterschied zu **5-8** 18-Elektronen- und nicht 16-Elektronen-Verbindungen sind, kommt in den ¹³C-NMR-Spektren in der Hochfeldverschiebung des Signals des Carbenkohlenstoffatoms (vgl. **5**: δ = 316.16 und **9**: δ = 260.97) zum Ausdruck.

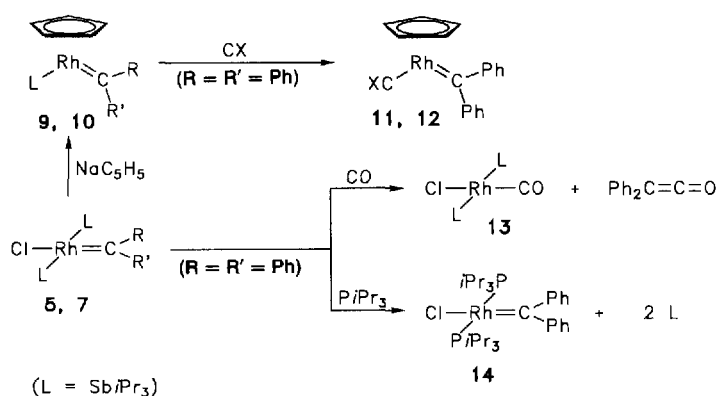
Die Reaktionen von **9** mit CO und *t*BuNC führen bei Raumtemperatur in Pentan nahezu quantitativ unter Verdrängung des Stibanliganden zu den Verbindungen **11** bzw. **12**. Es sind rote, kristalline Feststoffe, die unter Argon relativ gut gelagert werden können. Carben(carbonyl)rhodium-Komplexe vom Halbsandwichtyp wurden erstmals von Erker et al.^[9] durch Einwirkung reaktiver Metallocenderivate, z.B. [(C₅H₅)₂Zr(η⁴-C₄H₆)], auf [(C₅H₅)Rh(CO)₂] synthetisiert. Eine mit **12** vergleichbare Verbindung ist allerdings nicht bekannt.

Einen sehr unterschiedlichen Verlauf nehmen die Umsetzungen der quadratisch-planaren Verbindung **5** mit CO und *PiPr*₃ (Schema 3). Während beim Einleiten von CO in eine

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten (ohne ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten für Arylgruppen). NMR-Spektren in C_6D_6 bei 200 MHz (^1H), nur für **12** bei 400 MHz; 50.3 MHz (^{13}C), nur für **8** und **12** bei 100.6 MHz; 81 MHz (^{31}P); 188.3 MHz (^{19}F).

5 : ^1H -NMR: $\delta = 2.08$ (sept, $^3J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, SbCHCH_3), 1.31 (d, $^3J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, SbCHCH_3); ^{13}C -NMR: $\delta = 316.16$ (d, $^1J(\text{RhC}) = 29.1$ Hz, $\text{Rh}=\text{C}$), 21.90 (s, SbCHCH_3), 19.07 (d, $^2J(\text{RhC}) = 3.4$ Hz, SbCHCH_3).
6 : ^1H -NMR: $\delta = 2.12$ (sept, $^3J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, SbCHCH_3), 1.35 (d, $^3J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, SbCHCH_3); ^{13}C -NMR: $\delta = 316.57$ (d, $^1J(\text{RhC}) = 28.0$ Hz, $\text{Rh}=\text{C}$), 22.16 (s, SbCHCH_3), 19.06 (d, $^2J(\text{RhC}) = 3.7$ Hz, SbCHCH_3).
7 : ^1H -NMR: $\delta = 2.03$ (sept, $^3J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, SbCHCH_3), 1.31 (d, $^3J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, SbCHCH_3); ^{13}C -NMR: $\delta = 298.07$ (d, $^1J(\text{RhC}) = 31.0$ Hz, $\text{Rh}=\text{C}$), 22.08 (s, SbCHCH_3), 18.65 (d, $^2J(\text{RhC}) = 3.6$ Hz, SbCHCH_3).
8 : ^1H -NMR: $\delta = 2.14$ (sept, $^3J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, SbCHCH_3), 1.33 (d, $^3J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, SbCHCH_3); ^{13}C -NMR: $\delta = 293.61$ (dq, $^1J(\text{RhC}) = 17.4$, $^2J(\text{FC}) = 14.6$ Hz, $\text{Rh}=\text{C}$), 127.70 (q, $^1J(\text{FC}) = 259.8$ Hz, CF_3), 21.91 (s, SbCHCH_3), 19.66 (s, SbCHCH_3); ^{19}F -NMR: $\delta = -57.22$ (s).
9 : MS (70 eV): m/z 585 (M^+); ^1H -NMR: $\delta = 5.00$ (d, $^2J(\text{RhH}) = 0.9$ Hz, C_5H_5), 1.35 (sept, $^3J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, SbCHCH_3), 1.10 (d, $^3J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, SbCHCH_3); ^{13}C -NMR: $\delta = 260.97$ (d, $^1J(\text{RhC}) = 46.9$ Hz, $\text{Rh}=\text{C}$), 82.79 (d, $^1J(\text{RhC}) = 3.8$ Hz, C_5H_5), 21.62 (s, SbCHCH_3), 18.26 (d, $^2J(\text{RhC}) = 3.2$ Hz, SbCHCH_3).
10 : MS (70 eV): m/z 599 (M^+); ^1H -NMR: $\delta = 4.63$ (s, br, C_5H_5), 1.74 (sept, $^3J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, SbCHCH_3), 1.29 (d, $^3J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, SbCHCH_3); ^{13}C -NMR: $\delta = 253.71$ (d, $^1J(\text{RhC}) = 45.6$ Hz, $\text{Rh}=\text{C}$), 88.27 (d, $^1J(\text{RhC}) = 3.8$ Hz, C_5H_5), 21.42 (s, SbCHCH_3), 18.26 (s, SbCHCH_3).
11 : MS (70 eV): m/z 362 (M^+); IR (KBr): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1982$ (CO); ^1H -NMR: $\delta = 4.92$ (d, $^2J(\text{RhH}) = 0.7$ Hz, C_5H_5); ^{13}C -NMR: $\delta = 286.68$ (d, $^1J(\text{RhC}) = 48.0$ Hz, $\text{Rh}=\text{CPh}_2$), 192.71 (d, $^1J(\text{RhC}) = 101.7$ Hz, CO), 89.68 (d, $^1J(\text{RhC}) = 3.5$ Hz, C_5H_5).
12 : MS (70 eV): m/z 417 (M^+); IR (KBr): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2118$ (CN); ^1H -NMR: $\delta = 5.14$ (d, $^2J(\text{RhH}) = 0.4$ Hz, C_5H_5), 0.78 (s, CCH_3); ^{13}C -NMR: $\delta = 267.91$ (d, $^1J(\text{RhC}) = 50.3$ Hz, $\text{Rh}=\text{CPh}_2$), 148.17 (d, $^1J(\text{RhC}) = 98.3$ Hz, CNCCH_3), 86.74 (d, $^1J(\text{RhC}) = 3.9$ Hz, C_5H_5), 55.87 (s, CCH_3), 30.10 (s, CCH_3).
14 : ^1H -NMR: $\delta = 2.33$ (m, PCHCH_3), 1.18 (dvt, $N = 13.2$, $^3J(\text{HH}) = 7.1$ Hz, PCHCH_3); ^{13}C -NMR: $\delta = 316.11$ (dt, $^1J(\text{RhC}) = 36.9$, $^2J(\text{PC}) = 8.4$ Hz, $\text{Rh}=\text{C}$), 25.25 (vt, $N = 17.4$ Hz, PCHCH_3), 20.59 (s, PCHCH_3); ^{31}P -NMR: $\delta = 22.89$ (d, $^1J(\text{RhP}) = 169.4$ Hz).

Lösung von **5** in Pentan der Carbonylkomplex **13**^[5] und Diphenylketen (Nachweis durch IR- und ^{13}C -NMR-Spektrum) entstehen, findet bei der Reaktion mit PiPr_3 ein Austausch der Stiban- gegen Phosphanliganden statt. Die Ausbeute des in Form gelbgrüner Kristalle isolierten Produkts **14** beträgt 98%! Ausgehend von $[\{\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\}_2]$ ist also auf dem Umweg über **4** und **5** das ursprüngliche Synthesziel, nämlich die Isolierung einer Verbindung des Typs **A**, erreichbar, wobei auffällt, daß **14** in der Stabilität **5** deutlich übertrifft.



5–8, 9–12 und **14** sind nach unseren Kenntnissen die ersten Carbenrhodium(I)-Komplexe, die einen nicht durch Heteroatome (O, N) stabilisierten Carbenliganden ha-

ben^[10]. Hervorzuheben ist, daß nicht nur die Bildung der Primärprodukte **5–8**, sondern auch die der Verbindungen **9–12** und **14** mit hohen Ausbeuten (teilweise quantitativ) erfolgt. Mit Ausnahme der Reaktion von **5** mit CO greifen also Nucleophile nicht, wie bei Carbenkomplexen des Fischer-Typs üblich^[10a, 11], vorrangig das Carbenkohlenstoffatom an. Diphenyldiazomethan und dessen Derivate sind zwar bereits 1974 von Herrmann zur Synthese von Carbenmetallverbindungen eingesetzt worden^[12], haben aber später kaum noch Verwendung zur Knüpfung von $\text{M}=\text{CR}_2$ -Bindungen gefunden^[10]. Hemmend ist vermutlich in den meisten Fällen die Tendenz zur Bildung von Diazoalkankomplexen, die nicht immer gezielt unter N_2 -Abspaltung zu Carbenmetallverbindungen reagieren.

Arbeitsvorschriften

5: Eine Lösung von 87 mg (0.13 mmol) **4** in 10 mL Pentan wird bei -78°C mit einer Lösung von 51 mg (0.26 mmol) CPh_2N_2 versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und 30 min Rühren wird das Solvens abgezogen, der Rückstand bei 0°C zweimal mit wenig Methanol gewaschen und in 2 mL Hexan gelöst. Die Lösung wird an Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe V, Säulenhöhe 3 cm) mit Hexan chromatographiert, das Eluat zur Trockne gebracht und das Rohprodukt bei -78°C aus Pentan umkristallisiert; olivgrüne Kristalle, Schmp. 61°C (Zers.); Ausbeute 101 mg (96%). Die Synthese von **6, 7** und **8** erfolgt analog. Bei **6** und **7** beträgt die Reaktionszeit bei Raumtemperatur 90 bzw. 60 min, bei **8** tritt die Umsetzung bereits bei -78°C ein. Im letzteren Fall ist eine chromatographische Reinigung nicht nötig. **6**: Schmp. 55°C (Zers.); Ausbeute 94%. **7**: Schmp. 28°C (Zers.); Ausbeute 93%. **8**: Schmp. 43°C (Zers.); Ausbeute 91%.

9: Eine Lösung von 83 mg (0.10 mmol) **5** in 10 mL THF wird bei Raumtemperatur mit 44 mg (0.5 mmol) NaC_5H_5 versetzt. Nach 30 min Rühren wird das Solvens abgezogen, der ölige Rückstand mit 10 mL Pentan extrahiert und der Extrakt auf ca. 0.5 mL eingedunstet. Das Konzentrat wird an Al_2O_3 (wie für **5**) mit Hexan chromatographiert und das Eluat im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird bei -30°C zweimal mit wenig Methanol gewaschen und bei -78°C aus Pentan umkristallisiert; tiefblaue Kristalle, Schmp. 30°C (Zers.); Ausbeute 57 mg (78%). **10** wird analog hergestellt, blauviolett Öl; Ausbeute 73%.

11: In eine Lösung von 70 mg (0.12 mmol) **9** in 10 mL Pentan wird bei Raumtemperatur 30 s CO eingeleitet. Nach 1 h Rühren wird das Solvens abgezogen und der Rückstand wie für **9** beschrieben aufgearbeitet; rote Kristalle, Schmp. 49°C (Zers.); Ausbeute 38 mg (87%). Die Synthese von **12** erfolgt analog; eine chromatographische Reinigung ist nicht nötig. Rote Kristalle, Schmp. 88°C (Zers.); Ausbeute 89%.

13: In eine Lösung von 81 mg (0.10 mmol) **5** in 10 mL Pentan wird bei Raumtemperatur 30 s CO eingeleitet. Nach 1 h Rühren wird die Lösung bis auf ca. 1 mL eingedunstet und mit Hexan an Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe III, Säulenhöhe 6 cm) chromatographiert. Man eluiert eine gelbe Phase, die nach Abziehen des Lösungsmittels einen gelben Feststoff liefert, der anhand des ^1H -, ^{13}C - und IR-Spektrums als **13** identifiziert wird [5]. Das anschließend mit Hexan/Benzol als Laufmittel erhaltene und nach geeigneter Aufarbeitung als rotes Öl isolierte $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ wird ^{13}C -NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert.

14: Eine Lösung von 81 mg (0.10 mmol) **9** in 10 mL Pentan wird mit 41 μL (0.20 mmol) PiPr_3 versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der ölige Rückstand bei 0°C zweimal mit wenig Methanol gewaschen, in 2 mL Hexan gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (wie für **5**) chromatographiert. Das Eluat wird zur Trockne gebracht und das Rohprodukt bei -78°C aus Pentan umkristallisiert; gelbgrüne Kristalle, Schmp. 81°C (Zers.); Ausbeute 61 mg (98%).

Eingegangen am 18. Februar 1993 [Z 5875]

- a) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1977; b) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 363–368.
- a) H. Werner, F. J. Garcia Alonso, H. Otto, J. Wolf, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 722–726; b) H. Werner, U. Brekau, *ibid.* **1989**, *44*, 1438–1446; c) H. Werner, T. Rappert, J. Wolf, *Isr. J. Chem.* **1990**, *30*, 377–384; d) D. Schneider, H. Werner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 710–712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *20*, 700–702; e) T. Rappert, O. Nürnberg, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Organometallics* **1992**, *11*, 4156–4164.
- a) H. Werner, T. Rappert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 669–678; b) T. Rappert, Dissertation, Universität Würzburg, 1992.
- C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazzetta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1828–1834.
- H. Werner, P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2641–2650.
- Kristalle aus Pentan (-20°C); Kristallgröße $0.4 \times 0.3 \times 0.2$ mm; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$; $a = 11.025(2)$, $b = 12.348(5)$, $c =$

14.194(2) Å; $\alpha = 83.18(2)$, $\beta = 86.17(1)$, $\gamma = 63.11(2)^\circ$; $V = 1711.3(9)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.56$ g cm⁻³; max. $2\theta = 44^\circ$ (MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.70930$ Å, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -Scan, $T = 223$ K); 4447 gemessene Reflexe, 4180 unabhängige, davon 3950 beobachtet [$F_0 > 3\sigma(F_0)$], Lp- und empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 21.4$ cm⁻¹, ψ -scan-Verfahren, min. Transmission 84.11 %). Direkte Methoden (SHELXS-86). Verfeinerung mit Programmpaket SDP (Enraf-Nonius), Wasserstoffatome nach idealer Geometrie berechnet (C-H-Abstand 0.95 Å) und zur Strukturfaktorenbestimmung mit einbezogen; $R = 0.0285$, $R_w = 0.0395$; Reflex/Parameter-Verhältnis 12.5; Restelektronendichte $+0.582/-0.910$ e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57130, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [7] Zum Vergleich: Der Rh-C-Abstand beträgt in *trans*-[Rh($\text{C}\equiv\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NCH}_3$)} $\{\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2\}$ -(PPh $_3$) $_2$] 2.006(15) Å [8a] und in *trans*-[Rh($\text{C}\equiv\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NCH}_3$)Cl](PPh $_3$) $_2$] 1.92(3) Å [8b].
- [8] a) M. J. Doyle, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, J. McMeeking, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1494–1501; b) A. W. Coleman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. K. Maskell, J. H. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 296, 173–196.
- [9] Übersichten: a) G. Erker, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 411–426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 397–412; b) *Polyhedron* **1988**, 7, 2451–2463; c) neuere Arbeit: G. Erker, M. Mena, U. Hoffmann, B. Menjon, J. L. Petersen, *Organometallics* **1991**, 10, 291–298.
- [10] Übersichten: a) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**; b) *Advances in Metal Carbene Chemistry* (Hrsg.: U. Schubert) (*NATO ASI Ser. C*, **1989**); c) P. J. Brothers, W. R. Roper, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1293–1326; d) M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 338, 185–214.
- [11] a) E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 651–663; *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, 14, 1–32; b) W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 300, 167–190.
- [12] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 556–557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 599–600; b) Übersicht: W. A. Herrmann, *ibid.* **1978**, 90, 855–868 bzw. **1978**, 17, 800–813.

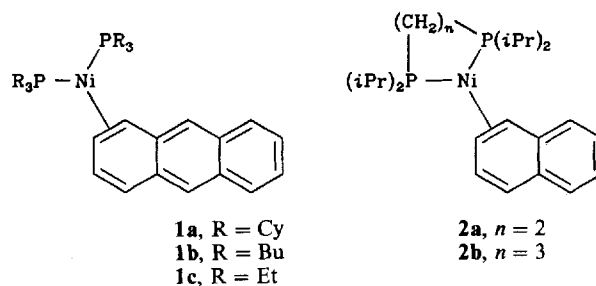
Ein Nickel-Anthracen-Komplex, der in einem Kristall η^3 - und η^4 -koordiniert vorliegt**

Von Roland Boese*, Amnon Stanger*, Peter Stellberg und Anat Shazar

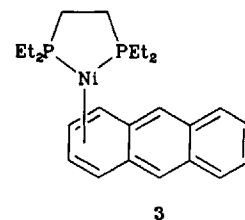
Bis heute sind nur sehr wenige Verbindungen bekannt, in denen Strukturisomere nebeneinander in einem Kristall auftreten. Dabei handelt es sich ausnahmslos um ionische Verbindungen. Besonderes Interesse gilt diesem Phänomen, da die Isomere nahezu isoenergetisch sein müssen, wodurch die Wahrscheinlichkeit, den Übergang zwischen beiden im Festkörper nachweisen zu können, recht hoch ist.

Nickelkomplexe sind geeignete Verbindungen für diese Studien, da Nickel(0), in Abhängigkeit vom jeweiligen Liganden stabile 16e- und 18e-Komplexe bilden kann^[1]. [Ni(CO) $_4$] ist zum Beispiel weitaus stabiler als [Ni(CO) $_3$], [Ni(C $_2$ H $_4$) $_3$] aber stabiler als [Ni(C $_2$ H $_4$) $_4$]. Für ein grundlegendes Verständnis der Katalyse, in der auch Nickelverbindungen eine wichtige Rolle spielen, ist die Quantifizierung der Bindungsarten in Nickelkomplexen von großer Bedeutung^[2]. Nickel(0)-Aren-Komplexe eignen sich besonders für

die Untersuchung der Abhängigkeit der Koordinationszahl von der Art der Liganden. Obwohl alle Komplexe dieses Typs, die bisher strukturell charakterisiert wurden (**1** und **2a**), η^2 -Koordinations aufweisen^[3], sollte die Energiedifferenz zwischen diesen 16e-Komplexen und dem η^4 -18e-Komplex relativ gering sein^[4].



Der Vergleich von **1a–1c** ermöglicht zudem eine Vorhersage bezüglich des Typs der Phosphanliganden, die zur Stabilisierung der η^4 -18e-Koordination von Nickel-Anthracen-Komplexen genutzt werden sollte^[3b]. Aus diesen Gründen haben wir **3** hergestellt, und wir berichten hier über die Ergebnisse der Einkristallstrukturuntersuchung. Die Verbindungen



wurde aus [Mg(C $_{14}$ H $_{10}$)(thf) $_3$], C $_{10}$ H $_{14}$ = Anthracen, und [(depe)NiCl $_2$], depe = 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan, in Analogie zur Synthese von **1b** und **1c** hergestellt^[4a, 5]. Mit einer speziellen Kühlungskristallisationstechnik^[6] wurden Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten. Da bei Kühlung unter ca. 150 K diese Kristalle, möglicherweise aufgrund einer Phasenumwandlung, zerbrechen, wurde die Strukturuntersuchung bei relativ hoher Temperatur durchgeführt^[7]. In der asymmetrischen Einheit wurden zwei unabhängige Moleküle gefunden, wovon eines der erwartete^[3b] η^4 -Komplex **3a** ist, das andere der bisher einzigartige η^3 -Komplex (Abb. 1).

In **3a** (Abb. 1 oben) ist Nickel an C1 bis C4 mit üblichen Bindungslängen koordiniert (z.B. 2.014(8)–2.303(6) Å). Der P-Ni-P-Winkel beträgt 91.6(1) $^\circ$ und ist damit signifikant kleiner als der entsprechende Winkel in **1b** und **1c** (108.9 bzw. 106.4 $^\circ$), aber ähnlich dem in anderen Diphosphinoethanderivaten^[3c]. Am auffälligsten unterscheiden sich **1** und **3a** im Interplanarwinkel ϕ der Ebene der Atome C1–C4 und der Naphthalingruppe. Gegenüber den η^2 -Komplexen, in denen die Anthracenliganden nur wenig von der Planarität abweichen (ϕ ist 6.3, 8.1 und 12.4 $^\circ$ für **1a**, **1b** bzw. **1c**), wurde für **3a** ϕ zu 26.2(3) $^\circ$ berechnet. Dies ist in Übereinstimmung mit der auf den Strukturen von **1** und einem η^4 -Tantal-Anthracen-Komplex basierenden^[8] Vorhersage^[3b]. Der η^3 -Komplex **3b** (Abb. 1 unten) hat mit einem ϕ von 17.3(4) $^\circ$ einen mittleren Wert. Ein Vergleich der drei Komplexe ist in Abbildung 2 oben gezeigt. Tabelle 1 enthält die wichtigsten Daten für **1a–1c**, **2a**, **3a** und **3b**, wobei auffällt, daß zwischen ϕ und dem P-Ni-P-Winkel, zumindest qualitativ, eine Abhängigkeit besteht.

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Boese, Dipl.-Chem. P. Stellberg
Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH
Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen
Telefax: Int. + 201/183-2535

Dr. A. Stanger, A. Shazar
Department of Chemistry
Technion – Israel Institute of Technology
Haifa 32000 (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung gefördert. R. B. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie, A. S. der Israeli Academy for Sciences and Humanities und Technion's V. P. R. Fund für Unterstützung.