

Brückenliganden

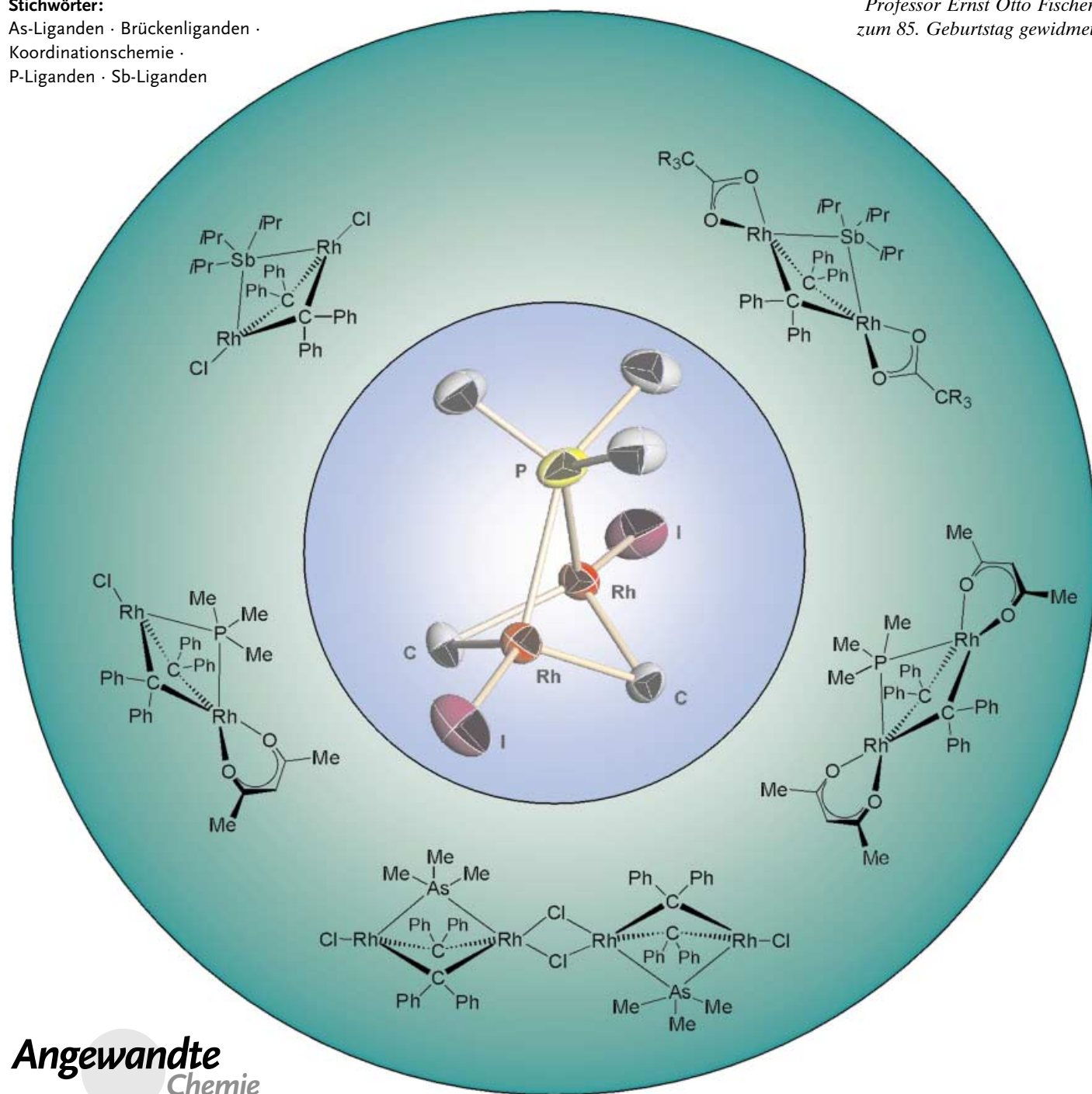
Der Weg in die Brücke: ein neuer Bindungstyp für tertiäre Phosphane, Arsane und Stibane

Helmut Werner*

Stichwörter:

As-Liganden · Brückenliganden ·
Koordinationschemie ·
P-Liganden · Sb-Liganden

Professor Ernst Otto Fischer
zum 85. Geburtstag gewidmet



Angewandte
Chemie

Die lange Zeit gehegte Annahme, dass tertiäre Phosphane, Arsane und Stibane nur als terminale Liganden an Übergangsmetalle koordinieren können, wurde erst in jüngster Zeit korrigiert. Bei Untersuchungen zur Reaktivität quadratisch-planarer Carbenrhodium(II)-Komplexe $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{=CRR}')(\text{L})_2]$ wurde gefunden, dass Verbindungen mit $\text{L} = \text{SbPr}_3$ thermisch in Zweikernkomplexe $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CRR}')_2(\mu\text{-SbPr}_3)]$ überführt werden können, in denen sowohl die Carbeneinheiten als auch der Stibanligand verbrückende Positionen einnehmen. Während Versuche scheiterten, das Stiban in diesen Komplexen durch tertiäre Arsane oder Phosphane zu ersetzen, gelang die Synthese der Phosphan- bzw. Arsan-verbrückten Verbindungen $[\text{Rh}_2(\text{acac})_2(\mu\text{-CRR}')_2(\mu\text{-PR}_3)]$ und $[\text{Rh}_2(\text{acac})_2(\mu\text{-CRR}')_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$ durch Austausch der Brückenliganden nach Substitution der Chloroliganden durch Acetylacetonat. Die Acetylacetonatoliganden können durch anionische Lewis-Basen ersetzt werden, was zu Monomeren $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CRR}')_2(\mu\text{-ER}_3)]$ oder kettenförmigen Dimeren $[\text{XRh}(\mu\text{-CRR}')_2(\mu\text{-ER}_3)\text{Rh}(\mu\text{-X})_2\text{Rh}(\mu\text{-CRR}')_2(\mu\text{-ER}_3)\text{RhX}]$ führt.

Aus dem Inhalt

1. Einführung	957
2. Die ersten Schritte in ein neues Gebiet	958
3. Die reichhaltige Chemie der Stiban-verbrückten Komplexe	960
4. Der unerwartete Zugang zu einer Serie gemischtvalenter Rhodium-Zweikernkomplexe	962
5. Der Durchbruch: tertiäre Phosphane in semi-verbrückender und zweifach-verbrückender Position	963
6. Die jüngsten Mitglieder der $\{\text{Rh}(\mu\text{-PR}_3)\text{Rh}\}$ -Familie	966
7. Das letzte Ziel: Trimethylarsan als semi-verbrückender und zweifach-verbrückender Ligand	969
8. Theoretische Studien	970
9. Schlussbemerkungen	971

1. Einführung

Tertiäre Phosphane PR_3 mit $\text{R} = \text{Alkyl- oder Aryl-Gruppen}$ gehören gemeinsam mit CO zu den am meisten verwendeten Liganden in der Chemie niederwertiger Übergangsmetallkomplexe. Während jedoch für CO nicht nur zahlreiche Metallverbindungen mit terminalen, sondern auch mit zweifach-verbrückenden Carbonylliganden bekannt sind, galt über lange Zeit die Auffassung, dass tertiäre Phosphane (und auch tertiäre Arsane und Stibane) nur als terminal gebundene Liganden fungieren können.^[1,2]

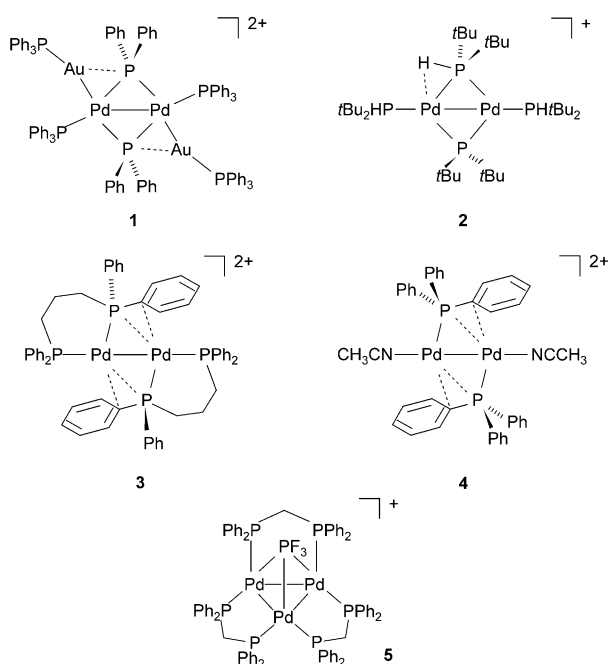
Trotz dieser klaren Aussage gab es in der Literatur einige Hinweise, dass eine zweifach-verbrückende Koordination für Phosphanliganden möglich sein sollte. Bei Untersuchungen zur Chemie, einschließlich der Molekülstruktur, von Platin-Gold-Clustern beobachteten Braunstein und Mitarbeiter, dass die Au-PPh_2 -Abstände in Verbindung **1** (Schema 1) relativ klein sind.^[3] Aufgrund dieses Strukturmerkmals und unter Berücksichtigung der Isolobalanalogie zwischen $\text{Au(PPh}_3)$ und H vermuteten die Autoren, dass „polynuclear systems containing a bridging phosphane ligand“ existieren könnten.^[3]

Kurze Zeit nach der Veröffentlichung dieser Arbeit beschrieben Pasquali, Pregosin et al. die Molekülstruktur des zweikernigen Palladiumkomplexes **2** mit einem $\text{tBu}_2\text{P-H}\cdots\text{Pd}$ -Motiv im Stile einer agostischen Wechselwirkung.^[4] Das $\text{P-H}\cdots\text{Pd}$ -Wasserstoffatom wurde in der Röntgenbeugungsanalyse zwar nicht gefunden, doch ergaben ein- und zweidimensionale NMR-spektroskopische Messungen

unterschiedliche elektronische Umgebungen für die zwei Phosphidoliganden. Orientierende Berechnungen basierend auf heteronuclearen Overhauser-Experimenten ließen auf einen P-H -Abstand von ca. 1.9 \AA schließen, was auf eine Position des P-H -Protons zwischen dem Palladiumatom und der verbrückenden Phosphidoeinheit hinwies.^[4,5] Für **2** sollte also eine ähnliche Situation wie für Verbindung **1** resultieren, womit die Vermutung von Braunstein et al. gestützt wurde.

Ein Jahr nach der Veröffentlichung der Arbeit von Pasquali, Pregosin et al. berichteten van Leeuwen und Mitarbeiter über die Synthese und die Molekülstruktur der dimeren Palladium(II)-Verbindung **3**, in der ein Phosphoratom jedes 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan-Liganden eine asymmetrische Brückenposition besetzt.^[6] Die Kristallstrukturanalyse wies außerdem auf eine Wechselwirkung zwischen dem *ipso*-Kohlenstoffatom der Phenylgruppe einer verbrückenden PPh_2 -Einheit und einem Palladiumatom hin, die gemäß ^{13}C -NMR-Spektrum auch in Lösung vorliegt. Da nicht nur diese, einer agostischen Wechselwirkung ähnliche Bindung ziemlich schwach ist, sondern auch die Side-on-Pd-P-Bindung, bewirken Donorliganden wie CO oder CH_3CN eine Spaltung des Dimers unter Bildung monomerer Produkte.^[6]

[*] Prof. Dr. H. Werner
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Würzburg
Am Hubland, D-97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4623
E-mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de



Schema 1.

Ein Komplex, der **3** an die Seite gestellt werden kann, wurde kürzlich von Kurosawa et al. beschrieben.^[7] Bei Versuchen, an einem Pd^I-Pd^I-Molekülgerüst mindestens zwei freie Koordinationsstellen zu erzeugen, beobachteten sie, dass das Dikation $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ leicht zwei Acetonitrilliganden verliert und den stabilen Dipalladium-Komplex **4** bildet, in dem beide freien Koordinationsstellen jeweils durch ein *ipso*-Kohlenstoffatom eines η^1 -gebundenen Phenylrings besetzt sind. Da gemäß der Kristallstrukturanalyse eine starke Pd-P-Wechselwirkung zu einem Metallzentrum und eine schwache Pd-P-Wechselwirkung zu dem zweiten besteht, kann jeder Triphenylphosphanligand formal als ein 4-Elektronen-Donor analog den HPrBu₂-Einheiten in Verbindung **2** angesehen werden. Allerdings ist weder in **2** noch in **4** die Art der Bindung des verbrückenden Phosphans mit der einer CO-Gruppe in einer $[\text{M}(\mu\text{-CO})\text{M}]$ -Brücke vergleichbar.

Die größte Ähnlichkeit in den 2-Elektronen-Donoreigenschaften zwischen CO und einem Molekül der allgemeinen

Zusammensetzung PR_3 wurde von Balch und Mitarbeitern gefunden.^[8] Bei Versuchen, eine zweikernige Palladiumverbindung mit $[\text{Pd}(\mu\text{-PF}_3)\text{Pd}]$ -Gerüst zu erhalten, konnten diese Autoren 1990 den kationischen Pd₃-Komplex **5** synthetisieren und strukturell charakterisieren. In dieser Verbindung ist ein nahezu gleichseitiges Dreieck von Palladiumatomen an den Kanten von Bis(diphenylphosphanyl)methan-Liganden verbrückt und vom dreifach koordinierenden Phosphoratom einer PF₃-Gruppe überdacht. Diese Situation erinnert an diejenige in zahlreichen Metallcarbonyl-Clustern, in denen $[\text{M}_3(\mu^3\text{-CO})]$ -Moleküleinheiten vorliegen.^[9] Beim Vergleich des Komplexes **5** mit den anderen in Schema 1 gezeigten Verbindungen ist jedoch zu berücksichtigen, dass PF₃ wegen seines starken π -Acceptorcharakters kein typisches Phosphan ist, sondern dem CO näher steht als den Trialkyl- oder Triarylphosphanen.

2. Die ersten Schritte in ein neues Gebiet

Die Detektivgeschichte betitelt „Wie finde ich einen Weg zur Bildung einer Phosphanbrücke $[\text{M}(\mu\text{-PR}_3)\text{M}]$ als Analogon zu einer $[\text{M}(\mu\text{-CO})\text{M}]$ -Brücke“ begann fernab vom genannten Thema. Nachdem wir eingehend die Chemie quadratisch-planarer Vinyliden- und Allenylidenrhodium(i)-Komplexe des Typs B und C untersucht hatten,^[10] fragten wir uns, ob auch die entsprechenden Rhodiumcarbene A, das fehlende Glied in der Reihe der Rh-C-Doppelbindungssysteme A-B-C (Abbildung 1), hergestellt werden können. Die

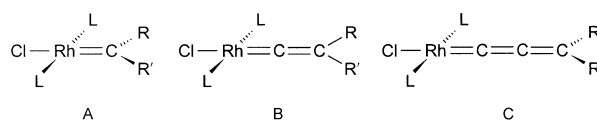


Abbildung 1. Eine Reihe quadratisch-planarer Rhodium(i)-Komplexe mit Rhodium-Kohlenstoff-Doppelbindungen ($\text{L} = \text{PiPr}_3$).

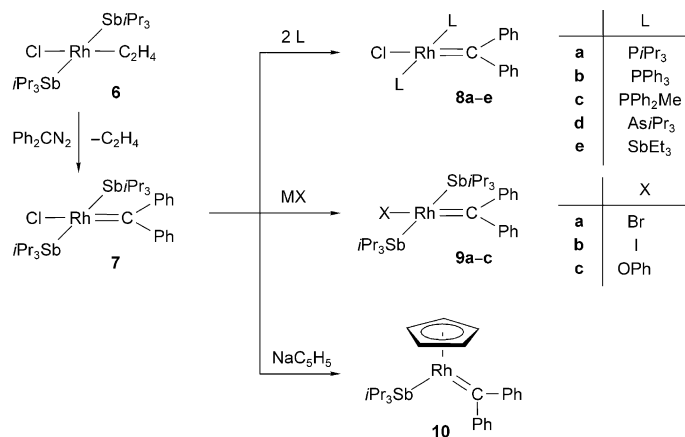
Reaktionen des Dimers $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{PiPr}_3)_2]_2$, das als Ausgangsmaterial für die Synthese der Verbindungen B und C verwendet wurde, mit CH_2N_2 , PhCHN_2 oder Ph_2CN_2 führten jedoch nicht zur Bildung der gesuchten Carbenkomplexe A, sondern ergaben Olefin- oder Diazoalkanrhodium(i)-Verbindungen.^[11] Da wir aufgrund der Zusammensetzung der Produkte und ihrer Reaktivität gegenüber Diazoalkanen überzeugt waren, dass Rhodiumcarbene in diesen Reaktionen involviert sind, versuchten wir durch Variation der Koordinationssphäre am Rhodium(i)-Zentrum das ursprüngliche Ziel zu erreichen.

Der Schlüssel zum Erfolg lag im Einsatz von Triisopropylstiban anstelle des verwandten Triisopropylphosphans als fördernden (formal unbeteiligten) Coliganden. Die Umsetzungen von *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{SbiPr}_3)_2]$ (**6**) mit Ph_2CN_2 , anderen Diaryldiazoalkanen oder $\text{PhC}(\text{CF}_3)\text{N}_2$ lieferten tatsächlich die entsprechenden Komplexe des Typs A ($\text{L} = \text{SbiPr}_3$) in guter bis sehr guter Ausbeute.^[12] Obwohl diese Verbindungen stabil sind und für eine kurze Zeit sogar an



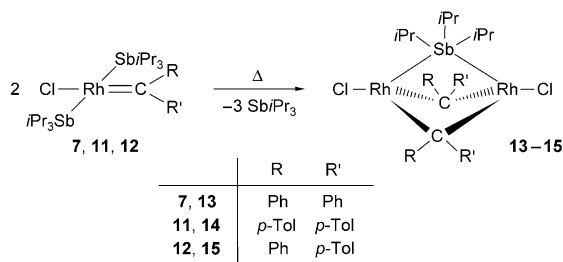
Helmut Werner wurde 1934 in Mühlhausen (Thüringen) geboren und studierte Chemie in Jena und München. Er promovierte bei E. O. Fischer und arbeitete als Postdoktorand bei J. H. Richards am Caltech in Pasadena. Nach seiner Habilitation an der TU München (1966) wurde er Assistenzprofessor (1968) und Ordinarius (1970) an der Universität Zürich. 1975 folgte er einem Ruf an die Universität Würzburg, wo er Vorstand des Instituts für Anorganische Chemie war und 2002 emeritiert wurde. Er erhielt zahlreiche deutsche und internationale Auszeichnungen. Die Universität Zaragoza (Spanien) verlieh ihm 2001 den Ehrendokortitel.

Luft gehandhabt werden können, sind sie sehr reaktiv und gehen eine Vielfalt von Ligandensubstitutionsreaktionen mit neutralen oder anionischen Lewis-Basen ein. Wie in Schema 2 am Beispiel der Verbindung **7** gezeigt, ist es möglich, sowohl die Chloro-, als auch die Stibanliganden oder beide durch andere Donorliganden zu ersetzen, ohne die Metall-C(Carben)-Bindung zu spalten.^[12,13]



Schema 2.

Die interessanteste Reaktion der Verbindung **7** entdeckten wir jedoch, als wir ihr thermisches Verhalten untersuchten. Wir beobachteten wenig unterhalb des Zersetzungspunkts (61 °C) eine Farbänderung von Dunkelgrün nach Rot und konnten, nach Wiederholung des Prozesses in Benzollösung bei 60 °C und chromatographischer Aufarbeitung, den Zweikernkomplex **13** (Schema 3) in 81 %iger Ausbeute isolieren. Während sich die quadratisch-planaren Vorstufen **11** und **12** analog zu **7** verhielten und nahezu quantitativ die Verbindungen **14** und **15** lieferten, erwiesen sich unter den gleichen Bedingungen die Bis(phosphan)-Derivate **8a-c** als völlig inert; sie konnten selbst nach zweitägigem Rühren in Benzollösung unverändert zurückgewonnen werden. Da während der thermischen Reaktionen von **7**, **11** und **12** die Bildung von freiem Triisopropylstiban beobachtet wurde, glaubten wir ursprünglich, dass ein Sb*i*Pr₃-Ligand aus der Vorstufe eliminiert worden sei und zwei der resultierenden 14-Elektronen-Teilchen [RhCl(=CRR')-(Sb*i*Pr₃)] eine dimere Verbindung mit Chloro- oder Diarylcarben-Brücken gebildet hätten. Obwohl dies



Schema 3.

nicht passiert, ist es trotzdem denkbar, dass zunächst das vermutete Dimer [{RhCl(=CRR')(Sb*i*Pr₃)}₂] mit zwei verbrückenden Carbenliganden als Zwischenstufe entsteht, aus dem sich nach Abspaltung eines Stibanliganden das Endprodukt bildet.^[14]

Die Zweikernverbindungen **13-15** sind rote, wenig luftempfindliche Feststoffe, die sich erstaunlicherweise erst oberhalb 180 °C zersetzen. Von den spektroskopischen Daten ist besonders erwähnenswert, dass im Unterschied zu **7** im Komplex **13** die Phenylgruppen spektroskopisch nicht äquivalent sind. Außerdem belegt das ¹³C-NMR-Spektrum des weniger symmetrischen Komplexes **15**, dass alle drei möglichen Isomere – *syn-syn*, *syn-anti* und *anti-anti* – mit unterschiedlichen Orientierungen der Arylgruppen vorliegen (Abbildung 2). Da die Intensität der Resonanzsignale für die

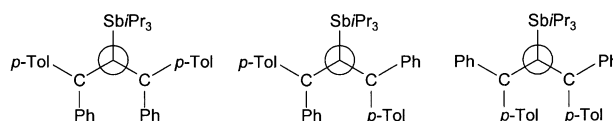


Abbildung 2. Newman-Projektionen der Konfigurationsisomere der Verbindung **15**, betrachtet entlang der Cl-Rh-Rh-Cl-Achse.

Carbenkohlenstoffatome der drei Isomere sich beim 12-stündigem Rühren einer Lösung von **15** in C₆D₆ bei Raumtemperatur nicht ändert, ist anzunehmen, dass sich unter diesen Bedingungen die Isomerenmischung bereits im Gleichgewicht befindet.^[14]

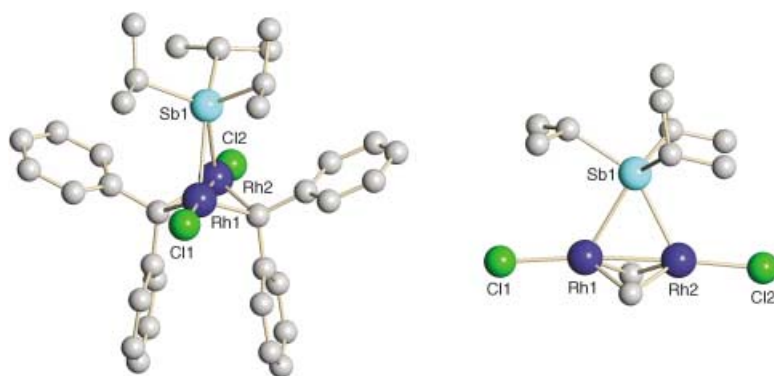
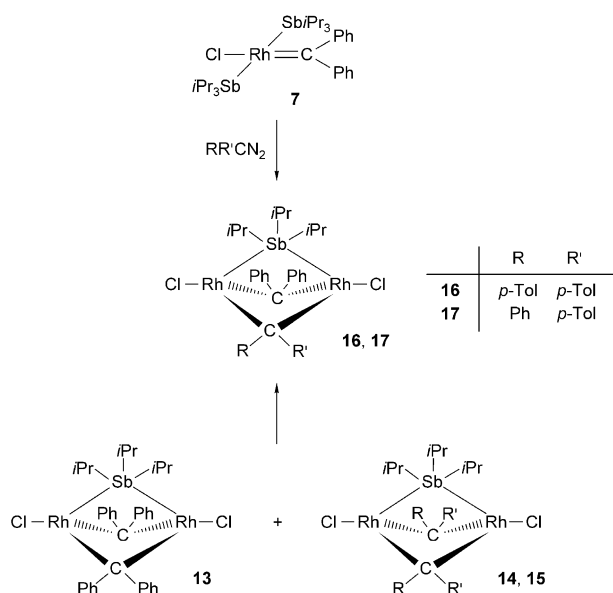


Abbildung 3. Molekülstruktur (SCHAKAL-Zeichnung) der Verbindung **13**, einschließlich einer Seitenansicht des Molekülgerüsts (Wasserstoffatome sind der Übersicht halber weggelassen).

Die Kristallstrukturanalyse von **13** (Abbildung 3) bestätigte die vorher nicht bekannte Fähigkeit von Trialkylstibanen, als Brückenliganden zu fungieren und zwei Metall-Antimon-Bindungen zu bilden. Es ist bemerkenswert, dass die Zunahme der Koordinationszahl des Antimons von drei auf fünf nahezu keinen Einfluss auf die Sb-C-Bindungslängen und die C-Sb-C-Bindungswinkel im verbrückenden Stiban hat. Der relativ kleine Rh-Rh-Abstand in **13** (2.5349(5) Å) weist auf eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung hin. Hervorzuheben sind außerdem, dass die Rh-Sb-Bindungen in **13** (2.6868(5) und 2.6695(5) Å) deutlich länger sind als in **7**

(2.5843(5) und 2.5633(5) Å), was in Übereinstimmung mit der Brückenfunktion des Stibanliganden ist. Die Cl-Rh-Rh-Cl-Einheit ist nahezu linear; die leichte Abwinkelung dieser Achse weg vom Antimonatom ist möglicherweise auf die sterische Abstoßung der Chloroliganden durch die sperrigen Isopropylgruppen zurückzuführen.^[14]

Untersuchungen zur Fähigkeit der Verbindung **7**, C-C-Kupplungsreaktionen mit verschiedenen Substraten einzugehen, führten zu einem alternativen Syntheseweg für die zweikernigen Rhodiumkomplexe mit verbrückendem Stibanliganden. Nachdem Versuche, durch Einwirkung von CH₂N₂ oder CH(CO₂Et)N₂ als Carbenquelle auf **7** die CPh₂-Einheit mit CH₂ oder CH(CO₂Et) zu verknüpfen, erfolglos blieben und statt des entsprechenden Olefins eine Produktmischung lieferten, fanden wir, dass durch Reaktion von **7** mit (*p*-Tol)₂CN₂ oder PhC(*p*-Tol)N₂ unter den gleichen Bedingungen die unsymmetrischen Dirhodiumkomplexe **16** und **17** mit etwa 75 % Ausbeute entstehen (Schema 4). Diese Verbin-

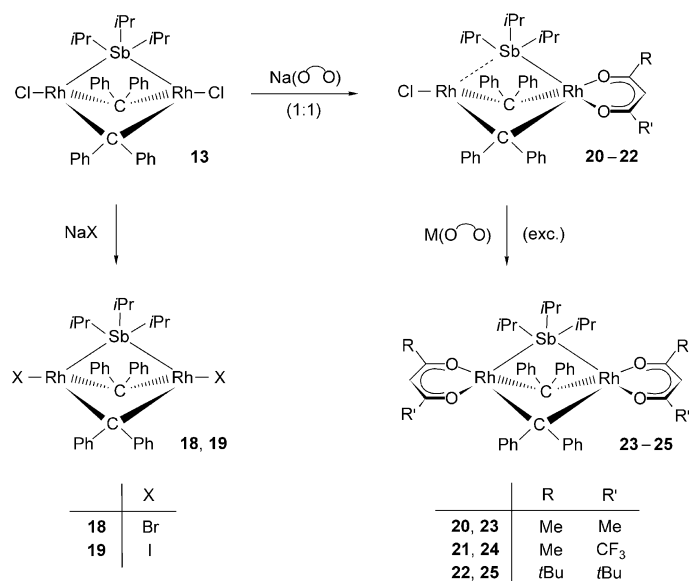


Schema 4.

dungen **16** und **17** sind ebenfalls durch Konproportionierung äquimolarer Mengen von **13** und **14** bzw. von **13** und **15** zugänglich. Es ist sehr erstaunlich, dass trotz der großen Ähnlichkeit der Komplexe **13–15** in Struktur und Bindung beim fünfstündigen Rühren einer Lösung von **13** und **14** in Diethylether bei Raumtemperatur nicht eine Gleichgewichtsmischung von **13**, **14** und **16** im Verhältnis 1:1:2 erhalten wird, sondern praktisch ausschließlich das symmetrische Produkt **16**. Darüber hinaus ist zu erwähnen, dass im Unterschied zu **7** der Zweikernkomplex **13** inert gegenüber (*p*-Tol)₂CN₂ ist und weder die Verbindung **14** noch eines der Olefine R₂C=CR'₂ (R, R' = Ph, *p*-Tol) liefert.^[14]

3. Die reichhaltige Chemie der Stiban-verbrückten Komplexe

Komplex **13** ist eine 26-Elektronen-Verbindung und somit nicht nur elektronisch, sondern auch koordinativ ungesättigt. Daher überrascht es nicht, dass diese Verbindung gegenüber Lewis-Basen hoch reaktiv ist. Während Versuche scheiterten, die einkernigen Vorstufen *trans*-[RhX(=CPh₂)(SbiPr₃)₂] (X = Br, I) in die entsprechenden zweikernigen Komplexe **18** und **19** zu überführen, lieferten die Reaktionen von **13** mit einem Überschuss an NaBr oder NaI in Aceton praktisch quantitativ die gewünschten Dibromo- und Diiodo-Derivate **18** und **19** (Schema 5).^[15] Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **18** und **19**



Schema 5.

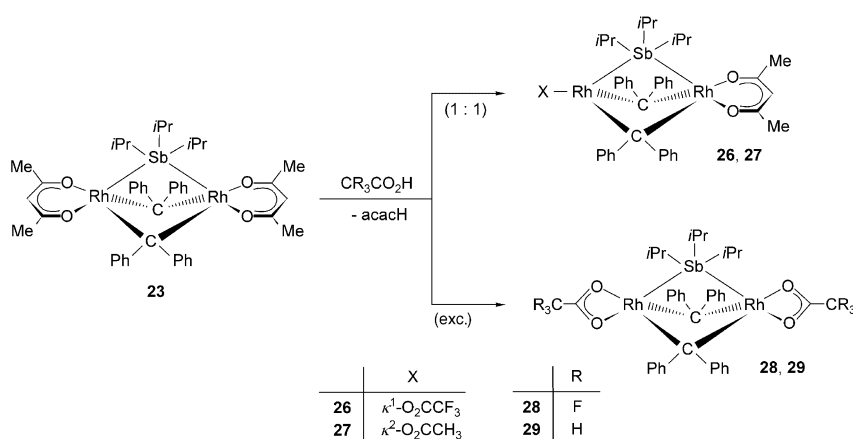
sind denjenigen von **13** sehr ähnlich, sodass kein Zweifel an der vorgeschlagenen Struktur besteht. Es gelang weder mit NaF noch mit CsF als Fluoridquelle, den Chloroliganden in **13** durch Fluorid zu ersetzen.

Die Reaktionen von **13** mit äquimolaren Mengen der Natriumsalze von Acetylaceton (acacH), Trifluoracetylaceton (acac-f₃-H) oder Dipivaloylmethan (dpmH) führten zu den unsymmetrischen zweikernigen Rhodium(II)-Verbindungen **20–22**, die in 92–95 % Ausbeute isoliert wurden.^[15] Obwohl in unseren ursprünglichen Studien Tl(acac) als Quelle für Acetylacetonatoliganden verwendet wurde,^[16] ist Na(acac) auch für die Synthese von **20** das bevorzugte Reagens. Der Bis(di-*p*-tolylcarben)-Komplex [Rh₂(acac)₂{μ-C(*p*-Tol)₂}₂(μ-SbiPr₃)₂] ist auf gleichem Wege zugänglich. Zu den spektroskopischen Daten von **20–22** ist zu bemerken, dass die Resonanz für die C(Carben)-Kerne der verbrückenden Carbenliganden in den ¹³C-NMR-Spektren von **20** und **21** als Multiplett, im Spektrum von **22** jedoch aufgrund der Kopplung zu zwei unterschiedlichen Rhodiumatomen als Dublett von Dubletts auftritt. Im Fall der symmetrischen Komplexe **13**, **18** und **19** ist das entsprechende Signal ein Triplett.

Die Kristallstrukturanalyse von **20** zeigt, dass wegen der Asymmetrie des zweikernigen Moleküls der Stiban- und einer der Diphenylcarben-Liganden in unsymmetrischer Form an die beiden Rhodiumzentren gebunden ist.^[16] Die Bindungslängen Sb–Rh1 und Sb–Rh2 (Nummerierung analog Abbildung 3) unterscheiden sich um etwa 0,35 Å, und diejenigen zwischen einem der Carbenkohlenstoffatome und Rh1 bzw. Rh2 unterscheiden sich um ungefähr den gleichen Betrag. In **20** ist die Bindung Sb–Rh1 um etwa 0,19 Å kürzer und die Bindung Sb–Rh2 um etwa 0,18 Å länger als die entsprechenden Bindungen im Ausgangsmaterial **13**; die längere Sb–Rh-Bindung wird zum niedriger koordinierten Metallzentrum gebildet. Es ist außerdem bemerkenswert, dass der Acetylacetonatoligand unsymmetrisch koordiniert ist, wobei die kürzere Rh–O-Bindung sich gegenüber der kürzeren Rh–C(Carben)-Bindung befindet. Der Rh–Rh-Abstand in **20** ist ca. 0,15 Å größer als in **13**, liegt aber noch im selben Bereich wie für andere zweikernige Rhodium(I)-Komplexe mit einer Metall-Metall-Bindung.^[17]

Aus **13** und einem Überschuss von M(acac) oder M(acac-f₃) (M = Na, Tl) erhält man die Bis(acetylacetonato)-Verbindungen **23** und **24** in ausgezeichneten Ausbeuten.^[15,16] Unter den gleichen Bedingungen liefert die Reaktion von **13** oder **22** mit Na(dpm) eine Produktmischung mit **25** als Hauptkomponente. Während es gelang, **25** von **22** und anderen Nebenprodukten durch Säulenchromatographie zu trennen, konnte das im Überschuss verwendete Na(dpm) nicht vollständig abgetrennt werden. Die Verbindung **25** wurde daher spektroskopisch charakterisiert. Erstaunlicherweise sind die symmetrischen Komplexe **23** und **24** thermisch wesentlich weniger stabil als die unsymmetrischen Analoga **20** und **21**, was möglicherweise auf sterische Zwänge durch die Chelatliganden zurückzuführen ist (siehe Abschnitt 5). In diesem Zusammenhang ist es erwähnenswert, dass alle Versuche scheiterten, eine Dirhodium-Verbindung mit einem {Rh(μ-CR₂)₂(μ-SbiPr₃)}-Molekülgerüst und einem oder zwei Hexafluoracetylacetonato-Liganden zu erhalten.

Nicht nur **13**, sondern auch der Bis(acac)-Komplex **23** wurde als Ausgangsmaterial für die Synthese neuer zweikerniger Rhodium(I)-Verbindungen mit einem verbrückenden SbiPr₃-Liganden verwendet. Die Umsetzung von **23** mit CF₃CO₂H im molaren Verhältnis 1:1,1 ergab die Verbindung **26** in praktisch quantitativer Ausbeute (Schema 6). Im Unterschied dazu lieferte die Reaktion von **23** mit einem Äquivalent Essigsäure eine Mischung von **27** (ca. 80 %), **29** (ca. 10 %) und dem Ausgangsmaterial **23** (ca. 10 %), die nicht getrennt werden konnte. Mit einem Überschuss von CH₃CO₂H reagierte **23** jedoch eindeutig zum Bis(acetato)-Komplex **29** (85 % Ausbeute). Das {Rh₂(O₂CCF₃)₂}-Analogon **28**, das



Schema 6.

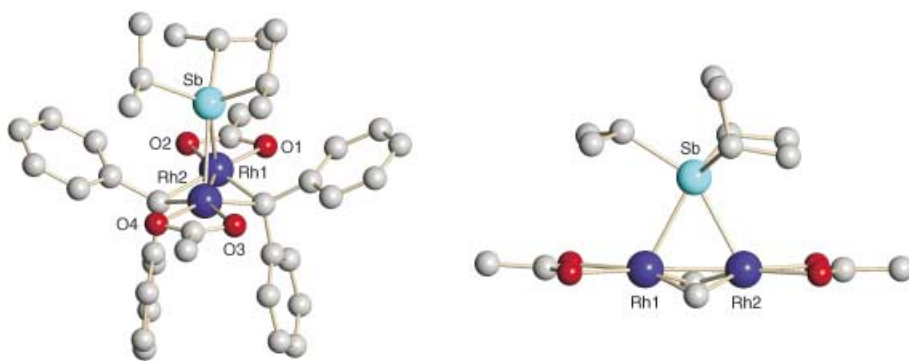


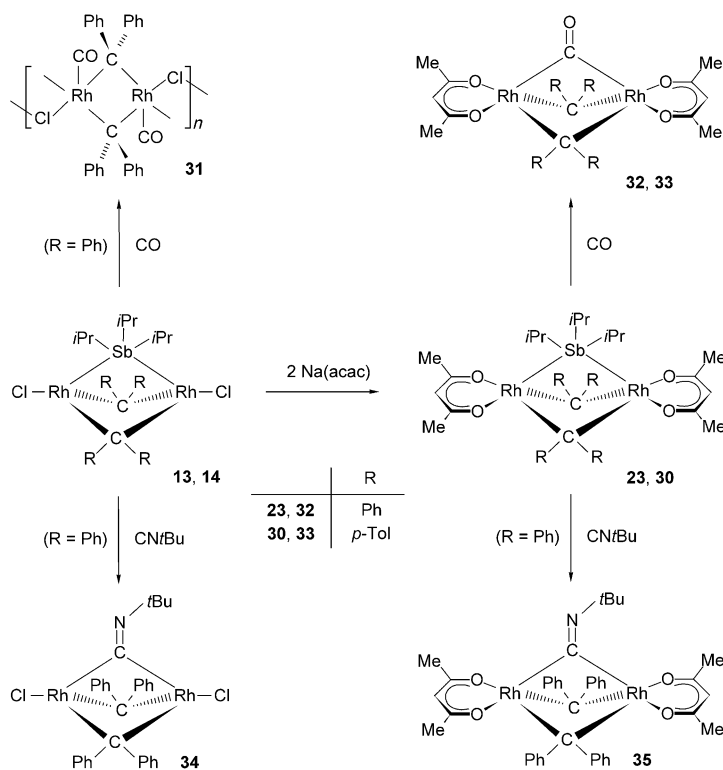
Abbildung 4. Molekülstruktur (SCHAKAL-Zeichnung) der Verbindung **29**, einschließlich einer Seitenansicht des Molekülgerüsts (Wasserstoffatome sind der Übersicht halber weggelassen).

auch aus **13** und TiO₂CCF₃ erhältlich ist,^[16] wurde auf dem gleichen Wege synthetisiert. Wie die IR-spektroskopischen Daten zeigen, ist das Trifluoracetat in Verbindung **26** als einzähniger Ligand gebunden, während es in **28** als Chelatligand vorliegt.

Die zweizählige Koordination der Acetateinheiten im Komplex **29** wurde kristallographisch bestätigt (Abbildung 4).^[15] Die Koordinationsgeometrie um beide Rhodiumzentren ist am besten als verzerrt quadratisch-pyramidal zu beschreiben, das Antimonatom besetzt die apicale Position. Das Metallatom liegt oberhalb der Ebene aus den Sauerstoffatomen und den Carbenkohlenstoffatomen der verbrückenden CPh₂-Liganden. Während der Rh1–Rh2-Abstand (2,5429(3) Å) von **29** praktisch identisch mit demjenigen des Dichloro-Analogons **13** ist, sind die Rh–Sb-Bindungen in **29** (2,6902(2) und 2,7126(2) Å) etwas länger als in **13**. Die Tatsache, dass die meisten Strukturdaten für das Molekülgerüst {Rh₂(μ-CPh₂)₂(μ-SbiPr₃)} von **13** und **29** sehr ähnlich sind, ist insofern bemerkenswert, als die Rhodiumatome in den beiden Verbindungen verschiedene Koordinationszahlen haben. Außerdem ist zu betonen, dass die beiden Rhodiumatome und die vier Sauerstoffatome von **29** in einer Ebene liegen. In den Bis(acac)-Komplexen [Rh₂(κ²-acac)₂(μ-CPh₂)₂(μ-CO)] und [Rh₂(κ²-acac)₂(μ-CPh₂)₂(μ-PMe₃)] (Abschnitt 5) befinden sich die Atome der beiden Chelatsys-

teme hingegen in zwei Ebenen, die propellerartig gegeneinander verdreht sind.

Noch bemerkenswerter als der bereitwillige Austausch der anionischen Liganden in **13** und **23** ist jedoch die Tatsache, dass der verbrückende Stibanligand in diesen Verbindungen durch verschiedene Lewis-Basen substituiert werden kann, ohne dass die $[\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)\text{Rh}]$ -Brücken gespalten werden. Während das Dichloro-Derivat **13** inert gegenüber Ethen und terminalen Alkinen ist, reagiert es mit CO in Benzol bei Raumtemperatur zu einem ziegelroten Feststoff, der praktisch unlöslich in allen üblichen organischen Lösungsmitteln ist. Da die Elementaranalyse des Feststoffs der Zusammensetzung $[\text{RhCl}(\text{CPh}_2)(\text{CO})]$ entspricht, nehmen wir an, dass das (vermutlich polymere) Produkt mit demjenigen identisch ist, das Sonogashira et al. durch Umsetzung von $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2]$ und Diphenylketen erhielten.^[18] Diese Autoren haben vorgeschlagen, dass die beiden CO-Gruppen jeweils zwei benachbarte Rhodiumzentren verbrücken. Obwohl das denkbar ist, halten wir die in Schema 7 gezeigte Struktur **31** für wahrscheinlicher. Dieser Vorschlag wird dadurch gestützt, dass **31** mit NaC_5H_5 zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CO})]$ reagiert und mit Pyridin die Verbindung $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{py})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CO})]$ bildet.^[17a]

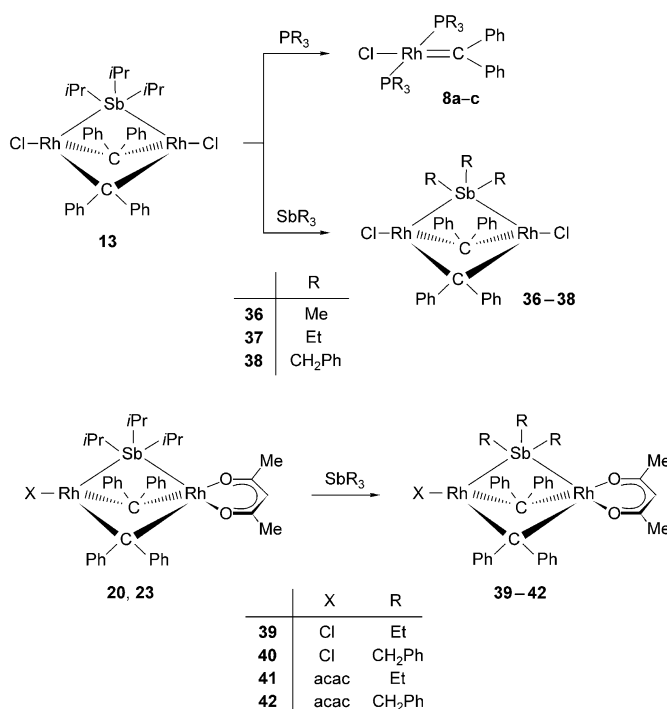


Schema 7.

Durch Umsetzung von **23** mit CO wird der Komplex **32** erhalten, der gemäß einer Kristallstrukturanalyse im Unterschied zu **31** monomer ist.^[16b] Ähnlich wie im Fall von **29** ist die Koordinationsgeometrie um die Rhodiumzentren am besten als quadratisch-pyramidal mit dem Carbenkohlenstoffatom in der apicalen Position zu beschreiben. Das

Molekül ist hochsymmetrisch, und im Unterschied zu **20** sind auch die beiden Acetylacetonatoliganden symmetrisch an die Metallatome koordiniert. Die Bindung $\text{Rh-C}(\text{Carbonyl})$ ist in **32** etwas kürzer als $\text{Rh-C}(\text{Carben})$; das stimmt mit den Daten der oben erwähnten Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CO})]$ und $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{py})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CO})]$ überein.

Mit *t*BuNC reagieren die Verbindungen **13** und **23** in analoger Weise und liefern die beiden Isocyanid-verbrückten Komplexe **34** und **35** in nahezu quantitativer Ausbeute. Ein rascher und glatter Austausch der Brückenliganden erfolgt auch bei den Umsetzungen von **13** mit SbMe_3 , SbEt_3 und $\text{Sb}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$, wobei sich die Dirhodium-Analoga **36–38** bilden (Schema 8).^[14,15] Bemerkenswerterweise ist die SbMe_3 -ver-



Schema 8.

brückte Verbindung sogar noch stabiler als die Vorstufe **13** und zersetzt sich erst bei 242°C! Die Mono(acac)- und Bis(acac)-Derivate **20** und **23** verhalten sich ähnlich wie **13** und ergeben nach Umsetzung mit SbEt_3 oder $\text{Sb}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ die Verbindungen **39–42** in sehr guter Ausbeute.^[15,16] Während der Austausch des verbrückenden SbPr_3 -Liganden in **13**, **20** und **23** durch Trialkylstibane sehr bereitwillig erfolgt, blieben alle Versuche zur Synthese eines zweikernigen Rhodiumkomplexes mit SbPh_3 in der verbrückenden Position erfolglos.

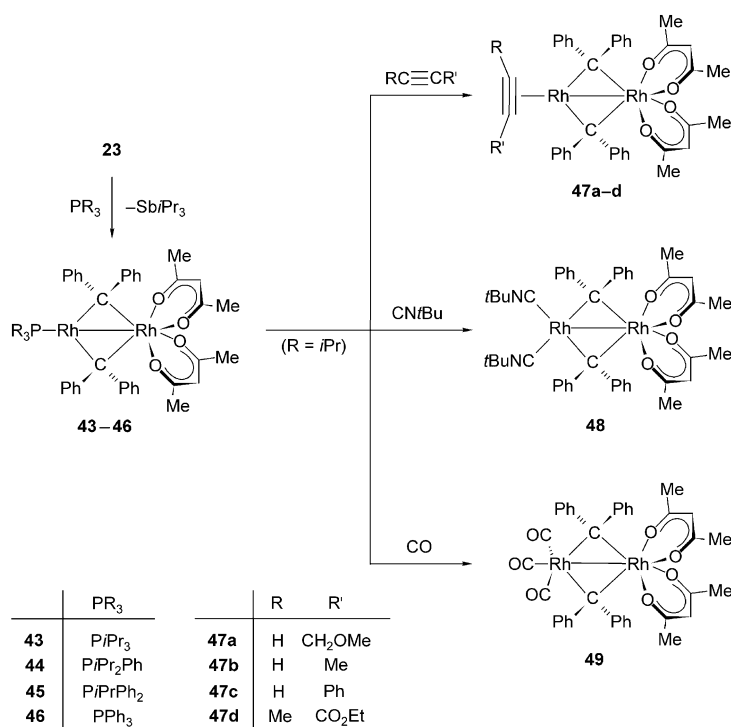
4. Der unerwartete Zugang zu einer Serie gemischtvalenter Rhodium-Zweikernkomplexe

Seit der Isolierung der ersten Stiban-verbrückten Verbindung **13** waren wir überzeugt, dass es möglich sein sollte, auch ein Analogon von **13** mit der zentralen Moleküleinheit $[\text{Rh}(\mu\text{-$

$\text{CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)\text{Rh}$ herzustellen. Der Weg zu diesem Ziel war mit zahlreichen Rückschlägen gepflastert, er hielt allerdings auch eine große Überraschung bereit. Wegen der Stabilität und der bereitwilligen Bildung von **13** nahmen wir an, dass PiPr_3 in seinem Koordinationsverhalten SbPr_3 ähnlich sein könnte. Daher betrachteten wir zunächst PiPr_3 als einen geeigneten Kandidaten für eine $\{\text{Rh}(\mu\text{-PR}_3)\text{Rh}\}$ -Brücke. Entgegen unserer Erwartung ergab die Reaktion von **13** mit einem Äquivalent PiPr_3 jedoch den quadratisch-planaren Carbenkomplex **8a** in ca. 25 % Ausbeute. Mit 4 Äquivalenten Phosphan entstand das einkernige Produkt nahezu quantitativ. Andere tertiäre Phosphane wie PPh_3 oder PMePh_2 verhielten sich analog (Schema 8).^[14] Im Unterschied zu **13** reagierte die Bis(acac)-Verbindung **23** mit einem Überschuss an PiPr_3 jedoch sehr viel langsamer und lieferte nach 4 Stunden bei 60 °C in Benzol den zweikernigen Komplex **43** mit einer Ausbeute von 68 %.^[16] Die Reaktionen von **23** mit PiPr_2Ph , PiPrPh_2 und PPh_3 verliefen analog und ergaben nach 8, 24 bzw. 48 Stunden die entsprechenden Verbindungen **44–46** in vergleichbar guten Ausbeuten. Nach derselben Methode ist ausgehend von **30** und einem PiPr_3 -Überschuss der Bis(di-*p*-tolylcarben)-Komplex $[(\text{PiPr}_3)\text{Rh}\{\mu\text{-C}(p\text{-Tol})_2\}_2\text{Rh}(\text{acac})_2]$ zugänglich. Da die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **43–46** jeweils zwei Signalsätze für die Protonen und Kohlenstoffatome der Acetylgruppen der Acetylacetonatoliganden zeigen, lag die Annahme nahe, dass sich die zentrale $\{\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}\}$ -Einheit in einer unsymmetrischen Umgebung befindet.

Diese Vermutung wurde durch die Kristallstrukturanalyse von **43** bestätigt. Offensichtlich ist einer der Chelatliganden von einem Metallzentrum zum anderen gewandert, und seine Position ist von einem Phosphanligand besetzt worden. Der Stibanligand wurde verdrängt, während die verbrückenden Diphenylcarbeneinheiten erhalten bleiben. Erwartungsgemäß sind die Abstände zwischen dem niedriger koordinierten Rhodiumatom und den Carbenkohlenstoffatomen kleiner als diejenigen zum höher koordinierten Rhodiumatom. Außerdem sind in **43**, ähnlich wie im gemischten $\{\text{Rh}_2\text{Cl}(\text{acac})\}$ -Komplex **20**, die Acetylacetonatoliganden nicht symmetrisch koordiniert, sodass in den beiden sechsgliedrigen Chelatringen die Rh-O-Bindungslängen um 0.08 bis 0.10 Å differieren. Da das ^{31}P -NMR-Spektrum von **43** ein scharfes Dublett von Dubletts mit einer großen $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$ - und einer kleinen $^2J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante zeigt, ist anzunehmen, dass die unsymmetrische Struktur auch in Lösung vorliegt.^[16]

Die neuartigen gemischtvalenten Verbindungen sind jedoch nicht nur im Hinblick auf ihre Struktur, sondern auch wegen ihrer Reaktivität gegenüber Lewis-Basen interessant. Wie in Schema 9 angegeben, werden ausgehend vom PiPr_3 -Derivat die entsprechenden zweikernigen Mono(alkin)-, Bis(isocyanid)- und Tricarbonylkomplexe **47a–d**, **48** bzw. **49** in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten. Eine Kristallstrukturanalyse zeigt, dass der Rh-Rh-Abstand in **47a** etwa 0.03 Å kleiner ist als in **43**, während die Rh-C(Carben)- und Rh-O-Bindungslängen sich nur wenig von denen in der PiPr_3 -Verbindung unterscheiden. Die Achse der Alkynylkohlenstoffatome steht senkrecht auf der Rh_2Rh -Ebene, wobei das CH_2OMe -Fragment vom nahe gelegenen Rhodiumzentrum weggebogen ist. Alle Versuche, das koordinierte Alkin in



Schema 9.

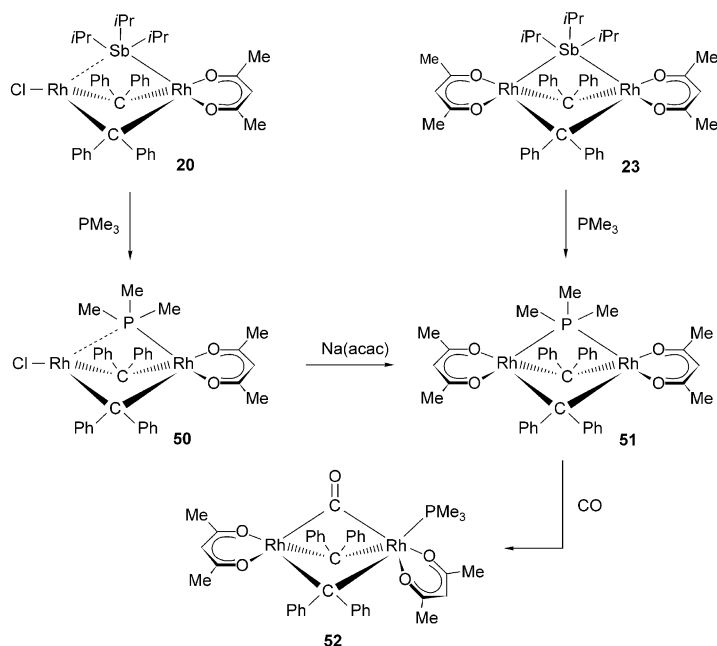
47a oder **47b** thermisch oder photochemisch in das isomere Vinyliden umzulagern, schlugen fehl.^[16]

Die Reaktionen von **43** mit CNtBu und CO führten nicht nur zu einer Verdrängung des Phosphans, sondern auch zu einer Erhöhung der Koordinationszahl am niederwertigen Rhodiumzentrum. Die Koordinationssphäre am Rh^0 -Zentrum ist also variierbar und, abhängig von der Größe der Liganden, ziemlich flexibel. Wie kristallographisch bestätigt wurde, ist im Bis(isocyanid)-Komplex **48** das niederwertige Metallzentrum, wenn man von der Metall-Metall-Bindung absieht, verzerrt quadratisch-planar koordiniert; die C-Rh-C-Bindungswinkel weichen allerdings erheblich vom Idealwert 90° ab.^[16] Die Koordinationsgeometrie um das höherwertige Metallzentrum ist verzerrt oktaedrisch und sehr ähnlich derjenigen in **43** und **47a**. Eine weitere Erhöhung der Koordinationszahl am Rh^0 -Zentrum findet beim Austausch von PiPr_3 gegen CO statt. Das spiegelt sich im Auftreten von drei CO-Streckschwingungen im IR-Spektrum von **49** wider. Durch diese Erhöhung der Koordinationszahl wird die Labilität gesteigert: Die Verbindung **49** spaltet in Lösung langsam einen Carbonylliganden ab und muss daher in einer CO-Atmosphäre aufbewahrt werden.

5. Der Durchbruch: tertiäre Phosphane in semi-verbrückender und zweifach-verbrückender Position

Nachdem zwischen 1994 und 1999 alle Versuche gescheitert waren, den verbrückenden Stibanliganden in Verbindungen wie **13** oder **23** durch ein tertiäres Phosphan zu ersetzen, gelang der Durchbruch, als wir den unsymmetrischen Kom-

plex **20** als Ausgangsmaterial mit dem kleineren Trimethylphosphan anstelle der sperrigeren Phosphane (deren Verwendung entscheidend bei unseren Arbeiten über Metallacumulene war) umsetzen.^[10,19] Die Reaktion einer Lösung von **20** in Pentan/Diethylether oder in Dichlormethan bei -78°C mit einer äquimolaren Menge von PMe_3 ergab das Substitutionsprodukt **50** als einen rotbraunen, wenig luftempfindlichen Festkörper in ca. 85 % Ausbeute (Schema 10). Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **50** zeigt ein Dublett von Dubletts mit zwei relativ großen $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten, was darauf hinweist, dass das Phosphan nicht terminal an ein Metallzentrum gebunden ist.^[20]



Schema 10.

Eine Kristallstrukturanalyse von **50** beweist, dass die Position des PMe_3 -Liganden am besten als *semi-verbrückend* zu bezeichnen ist (Abbildung 5).^[21] Abgesehen von den unterschiedlichen Abständen Rh1-P (2.2406(15) Å) und Rh2-P (2.8410(14) Å) sind als charakteristisches Merkmal vor allem die Rh-Rh-P -Bindungswinkel zu werten, die

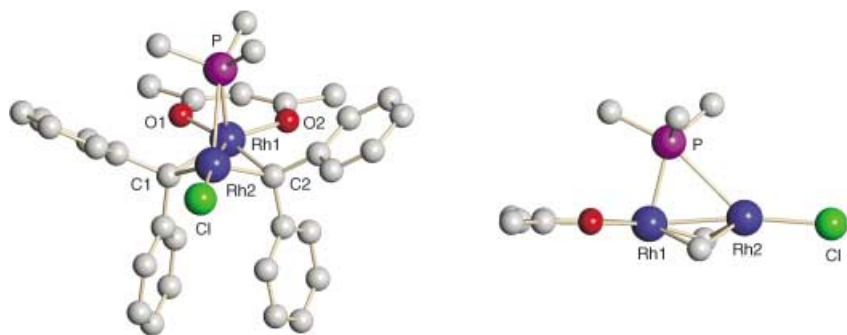


Abbildung 5. Molekülstruktur (SCHAKAL-Zeichnung) der Verbindung **50**, einschließlich einer Seitenansicht des Molekülgerüsts (Wasserstoffatome sind der Übersicht halber weggelassen).

deutlich kleiner als 90° sind. Da Rh1 eine höhere Koordinationszahl hat als Rh2, ist nicht nur das Phosphan unsymmetrisch an die Metallzentren gebunden, sondern auch die beiden Diphenylcarbenliganden liegen in unsymmetrischen Positionen vor. Die Abstände Rh2-C1 und Rh2-C2 sind ungefähr 0.11 Å kleiner als Rh1-C1 und Rh1-C2 , ganz ähnlich wie es auch bei der Stiban-verbrückten Verbindung **20** der Fall ist. Im Unterschied zu **20** ist der Acetylacetonatoligand in **50** jedoch symmetrisch an Rh1 koordiniert. Die drei P-C -Abstände des verbrückenden Phosphans sind nahezu gleich und haben für Rhodium(I)-Verbindungen mit endständigen PMe_3 -Liganden typische Werte. Die Rh1-Rh2 -Bindung in **50** (2.5318(8) Å) ist praktisch genauso lang wie diejenige in **13**, jedoch erheblich kürzer als die entsprechende Bindung im SbPr_3 -Analogon **20**.

Die Verbindung **50** reagiert nicht nur mit $\text{Ti}(\text{acac})$,^[20] sondern auch mit $\text{Na}(\text{acac})$ im molaren Verhältnis 1:4 bei Raumtemperatur unter Verdrängung des Chloroliganden durch Acetylacetonat zum zweikernigen Komplex **51** (Schema 10). Eine alternative Synthese für **51** besteht in der Substitution von SbPr_3 in **23** durch PMe_3 ; in beiden Fällen sind die Ausbeuten sehr gut.^[22] Wie schon für die Verbindungen **20** und **23** beobachtet, ist der symmetrische Komplex **51** thermisch deutlich weniger stabil als das unsymmetrische Analogon **50**. Bezüglich der spektroskopischen Daten von **51** ist hervorzuheben, dass das ^{31}P -NMR-Spektrum – im Gegensatz zum Spektrum von **50** – nicht ein Dublett von Dubletts sondern ein scharfes Triplet zeigt. Der Phosphanligand ist in Lösung also gleichartig an beide Rhodiumzentren koordiniert.

Das Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse von **51** ist in Abbildung 6 wiedergegeben. Obwohl die beiden Rh-P -Bindungslängen nicht exakt gleich sind, ist der Unterschied von ca. 0.3 Å nur etwa halb so groß wie in der Verbindung **50**. Da die ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren von **51** erkennen lassen, dass in Lösung eine symmetrische zentrale Einheit $\{\text{Rh}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\}$ vorliegt, ist die im Kristall gefundene Abweichung des räumlich überladenen Moleküls von der idealen Symmetrie auf sterische Wechselwirkungen oder einfach auf Packungseffekte zurückzuführen. Die Koordinationsgeometrie beider Rhodiumzentren entspricht einer verzerrten quadratischen Pyramide, wobei der Unterschied darin besteht, dass am Rh1 das Phosphoratom und am Rh2 das Carbenkohlenstoffatom C1 die apicale Position des Polyeders einnimmt. Die beiden planaren, sechsgliedrigen Chelatringe aus Metallatomen und acac -Liganden sind gegeneinander verdreht; der Diederwinkel zwischen den Ebenen beträgt 30.2° . Im Gegensatz zu Rh1-O1 und Rh1-O2 sind die Bindungslängen Rh2-O3 und Rh2-O4 nicht gleich, was vermutlich auf den Verlust der Molekülsymmetrie im Kristall zurückzuführen ist.

Die Verbindung **51** ist sehr reaktiv gegenüber CO und liefert bei der Umsetzung in Benzol den zweikernigen Komplex **52** in nahezu quantitativer Ausbeute.^[22] Die Verschiebung des PMe_3 -Liganden von der verbrückenden in eine terminale Position ist aus der Aufspaltung des ^{31}P -NMR-Signals zu erkennen, die einem Dublett von

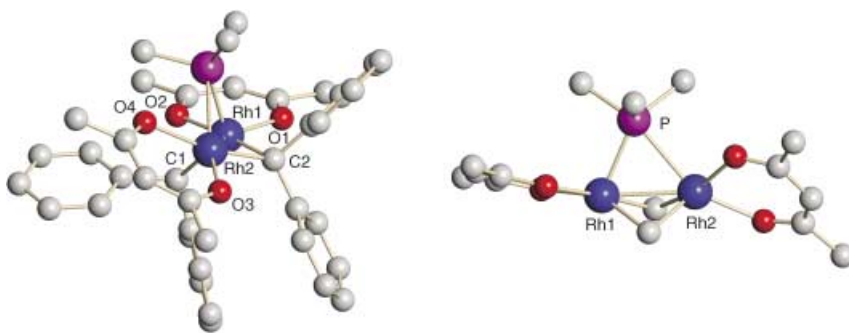
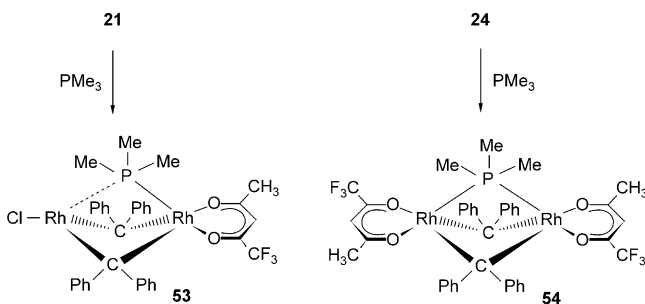


Abbildung 6. Molekülstruktur (SCHAKAL-Zeichnung) der Verbindung **51**, einschließlich einer Seitenansicht des Molekülgerüsts (Wasserstoffatome sind der Übersicht halber weggelassen).

Dubletts mit einer großen und einer kleinen $J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante entspricht. Die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 1829\text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum von **52** weist eindeutig darauf hin, dass der Carbonylligand eine zweifach-verbrückende Position einnimmt.

Die Verbindungen **21** und **24**, in denen anstelle von einem oder beiden acac-Liganden ein oder zwei acac- f_3 -Liganden an die Rhodiumzentren koordiniert sind, verhalten sich ähnlich wie **20** und **23**; sie reagieren mit einer äquimolaren Menge von PMe_3 zu den Zweikernkomplexen **53** und **54** (Schema 11). Auch in diesem Fall ist die unsymmetrische Verbindung **53** deutlich stabiler als das symmetrische Analogon. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **53** zeigt in Übereinstimmung mit dem Bindungstyp (semi-verbrückend statt zweifach-verbrückend) ein Dublett von Dubletts, während man im Spektrum von **54** ein scharfes Triplet beobachtet, wobei die $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante praktisch identisch mit derjenigen von **51** ist.

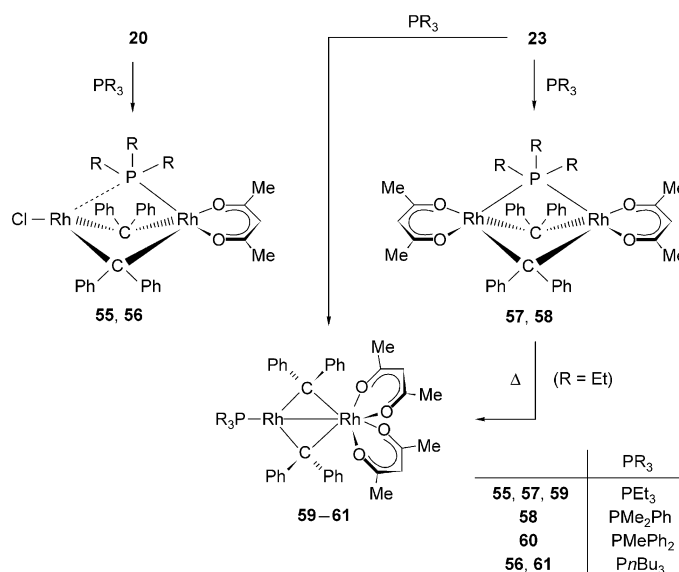


Schema 11.

Im Unterschied zu PMe_3 reagiert das sperrigere $\text{P}i\text{Pr}_3$ mit **20** zu einem Produktgemisch, in dem keine Verbindung mit einem verbrückenden $\text{P}i\text{Pr}_3$ -Liganden nachweisbar ist. Aufgrund dieser Beobachtung entschieden wir uns, als nächstes die Reaktivität solcher Phosphane gegenüber **20** zu untersuchen, die in ihrer Größe nach dem von Tolman definierten Kegelwinkel^[23] zwischen PMe_3 und $\text{P}i\text{Pr}_3$ liegen. Die Umsetzung von **20** mit PEt_3 unter den gleichen Bedingungen wie bei der Herstellung von **50** führt zu der analogen zweikernigen Verbindung **55**, die als dunkelbrauner Feststoff in 81 %

Ausbeute isoliert wird (Schema 12).^[20] Das etwas größere $\text{P}n\text{Bu}_3$ verhält sich ähnlich; in diesem Fall werden allerdings außer dem gewünschten Komplex **56** auch einige Nebenprodukte gebildet. Die ^{31}P -NMR-Spektren von **55** und **56** zeigen jeweils das erwartete Dublett von Dubletts, was darauf hinweist, dass sowohl der PEt_3 -, als auch der $\text{P}n\text{Bu}_3$ -Ligand semi-verbrückend koordiniert ist.

Interessant ist das Resultat der Umsetzungen des symmetrischen Kom-



Schema 12.

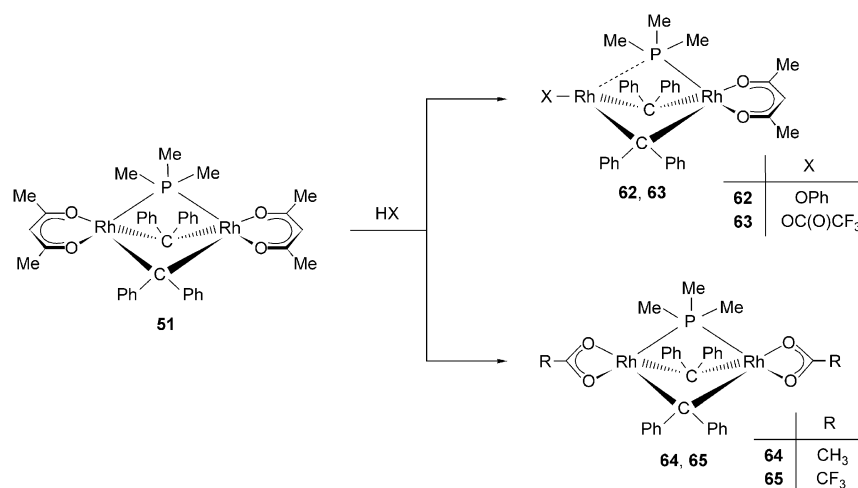
plexen **23** mit PEt_3 und $\text{P}n\text{Bu}_3$. Bei der Reaktion von **23** mit PEt_3 in Diethylether bei -30 bis 0°C kann nach Tieftemperatur-Kristallisation aus Diethylether der symmetrische Phosphan-verbrückte Komplex **57** in 61 % Ausbeute isoliert werden (siehe Schema 12). Die Reaktion von **23** mit $\text{P}n\text{Bu}_3$ liefert unter denselben Bedingungen ein Produktgemisch, in dem das Analogon von **57** die dominierende Komponente ist. Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung von **23** mit $\text{P}n\text{Bu}_3$ in C_6D_6 zeigt, dass sich zuerst $[\text{Rh}_2(\text{acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-P}n\text{Bu}_3)]$ bildet, das sich langsam zu seinem Isomer **61** umlagert. Im präparativen Maßstab entsteht dieser Komplex in nahezu quantitativer Ausbeute bei der Einwirkung eines zweifachen Überschusses von $\text{P}n\text{Bu}_3$ auf eine Lösung von **23** in Benzol bei Raumtemperatur. Das PEt_3 -Analogon **59** ist entweder auf gleiche Weise oder durch 15-stündiges Rühren einer Lösung von **57** in Benzol bei 25°C zugänglich. Die ^{31}P -NMR-Spektren der gemischtvalenten Verbindungen **59** und **61** zeigen die typische Dublett-von-Dublett-Resonanz mit einer sehr großen (265–270 Hz) und einer sehr kleinen (5 Hz) $J(^{31}\text{P}, ^{103}\text{Rh})$ -Kopplungskonstante.

Die dominierende Rolle, welche die Größe des Phosphans spielt, wird auch bei den Reaktionen von **23** mit

PMe_2Ph und PMePh_2 deutlich. Während der kleinere Ligand PMe_2Ph ausschließlich den Phosphan-verbrückten Komplex **58** bildet, entsteht bei der Umsetzung des sperrigeren Liganden PMePh_2 die unsymmetrische Verbindung **60** in hoher Ausbeute. Versuche, eine Umlagerung von **58** zum entsprechenden $\text{Rh}^0\text{-Rh}^{\text{II}}$ -Isomer zu erreichen, schlugen fehl.

Um einen Einblick in den Mechanismus der Isomerisierung der PR_3 -verbrückten Komplexe in die gemischtvalenten Analoga zu erhalten, wurde die Kinetik der Umwandlung von **57** in **59** untersucht. In C_6D_6 bei 293.5 K verläuft die Reaktion streng nach erster Ordnung mit einer Gibbs-Aktivierungsenergie $\Delta G^\ddagger = 94.5(5) \text{ kJ mol}^{-1}$. Somit ist die Annahme berechtigt, dass eine intramolekulare Umlagerung erfolgt, bei der die Verschiebung des Phosphans von der verbrückenden in eine terminale Position von der Wanderung eines acac-Liganden von einem Metallzentrum zum anderen begleitet ist.

Die Reaktivität der Phosphan-verbrückten $\{\text{Rh}_2(\text{acac})_2\}$ -Verbindung **51** gegenüber Brønsted-Säuren HX wie $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ und Phenol ist derjenigen des Stiban-verbrückten Komplexes **13** ähnlich (Schema 6). Die zentrale Einheit $\{\text{Rh}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\}$ bleibt erhalten, unabhängig davon, ob nur einer oder beide acac-Liganden durch Säureanionen ersetzt werden. Während selbst mit einem Überschuss von Phenol die Substitution der verbleibenden acac-Gruppe in **62** nicht gelingt, reagiert **51** mit einem Überschuss an Essigsäure oder Trifluoressigsäure glatt in sehr guter Ausbeute zu den symmetrischen Komplexen **64** und **65** (Schema 13). Die ^{31}P -NMR-Spektren von **64** und **65** zeigen in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur jeweils ein scharfes Triplett, wobei die Kopplungskonstanten mit derjenigen von **51** vergleichbar sind. Die Tatsache, dass sich die $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$ -Werte der ^{31}P -NMR-Signale (Dubletts von Dubletts) von **62** und **63** nur wenig unterscheiden, stützt den Vorschlag, dass der Trifluoracetatoligand in **63** einzähnig gebunden ist.



Schema 13.

6. Die jüngsten Mitglieder der $\{\text{Rh}(\mu\text{-PR}_3)\text{Rh}\}$ -Familie

Die Strukturanalyse von **51** zeigte, dass im Kristall die beide Acetylacetonatoliganden nicht symmetrisch zueinander angeordnet sind. Wir folgerten daraus, dass diese Asymmetrie die Ursache für den Unterschied in den Bindungslängen zwischen den beiden Rhodiumatomen und dem Phosphoratom des verbrückenden Trimethylphosphanliganden ist und versuchten daher, die $\{\text{Rh}(\text{acac})\}$ -Einheiten wieder in entsprechende $\{\text{RhX}\}$ -Einheiten ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) zu überführen. Dieser Austausch der terminalen Liganden sollte nicht nur die Koordinationszahl, sondern auch die sterische Überladung der Metallzentren verringern.

Die Umsetzung von **51** mit einem Überschuss an Me_3SiCl in Benzol bei Raumtemperatur führt zu einem glatten Austausch der acac-Liganden durch Chlorid und liefert in 91 % Ausbeute einen roten Feststoff, dessen Elementaranalyse exakt der Zusammensetzung $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CPh}_2)_2(\text{PMe}_3)]$ für Verbindung **66** entspricht.^[24] Wird die Reaktion von **51** mit Me_3SiCl im molaren Verhältnis 1:1 durchgeführt, so entsteht der unsymmetrische Komplex **50**, der ursprünglich aus **20** durch Austausch des Sb/Pr_3 -Brückenliganden erhalten wurde (Schema 10). Während wir aufgrund der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren annahmen, dass die Verbindung **66** eine dem verbrückten Stiban-Komplex **13** analoge Struktur hat, zeigte eine Kristallstrukturanalyse, dass im Feststoff zwei zweikernige Untereinheiten über zwei Chlorobrücken zu einer vierkernigen Verbindung mit kettenförmiger $\{\text{ClRh}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Rh}_2\text{Cl}\}$ -Anordnung verknüpft sind (Abbildung 7). Der Mittelpunkt der planaren $\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2\text{Rh}\}$ -Gruppe ist darüber hinaus ein Symmetriezentrum. Die Koordinationsgeometrie am Rh1 ist verzerrt tetraedrisch, während sie am Rh2 am besten als quadratisch-pyramidal mit dem Phosphoratom in der apicalen Position zu beschreiben ist. Das Fragment $[\text{ClRh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\text{RhCl}_2]$ ähnelt damit strukturell der unsymmetrischen Verbindung **50**. Abgesehen von einem Rh-Rh-Abstand von ca. 2.50 Å (in der Elementarzelle befinden sich zwei unabhängige Moleküle), der sich nur wenig von demjenigen der Stiban-verbrückten Verbindung **13** unterscheidet, sind die Rh-P-Bindungslängen das wichtigste Strukturmerkmal von **66**. Sie betragen 2.3625(6) und 2.4826(6) Å in dem in Abbildung 7 gezeigten Molekül und 2.3890(6) und 2.4173(6) Å im zweiten Molekül. Hierzu ist zu bemerken, dass der Unterschied der Rh-P-Abstände in beiden Fällen deutlich kleiner ist als im Bis(acac)-Komplex **51**. Das weist darauf hin, dass – zumindest im Kristall – der Typ der anionischen Liganden am Rhodium ganz entscheidend die Position der verbrückenden Phosphaneinheit beeinflusst. Wegen der Ähnlichkeit der Rh-Rh- und Rh-P-Abstände sind die Bindungswinkel im Rh_2P -Dreieck nahezu gleich und nur wenig von 60° verschieden.

Obwohl kryoskopische Messungen mit einer gesättigten Lösung von **66** in Benzol bestätigen, dass unter diesen Bedingungen das vierkernige Molekül vorliegt, ist das ^{31}P -

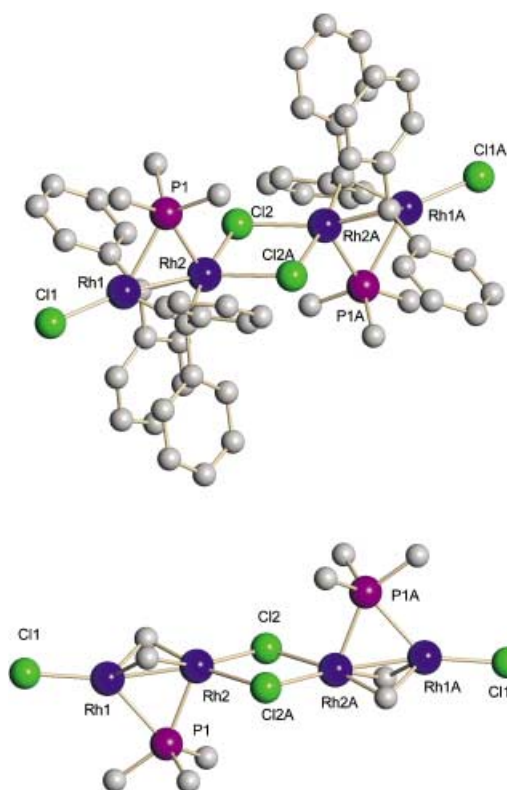
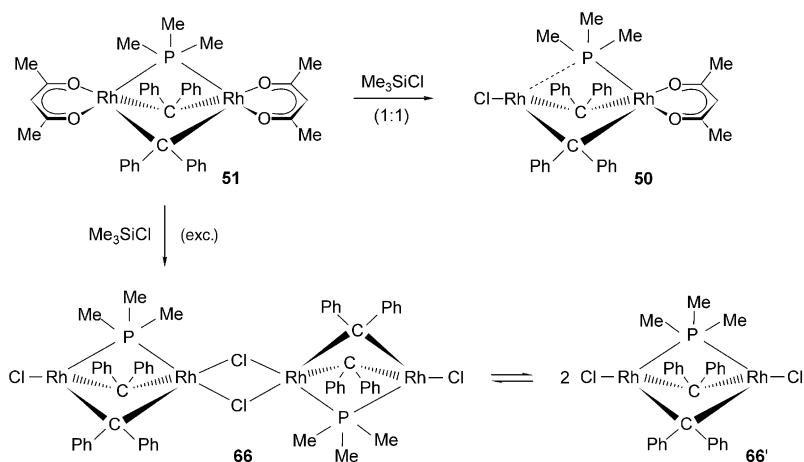


Abbildung 7. Molekülstruktur (SCHAKAL-Zeichnung) der Verbindung **66**, einschließlich einer Seitenansicht des Molekülgerüsts (Wasserstoffatome sind der Übersicht halber weggelassen).

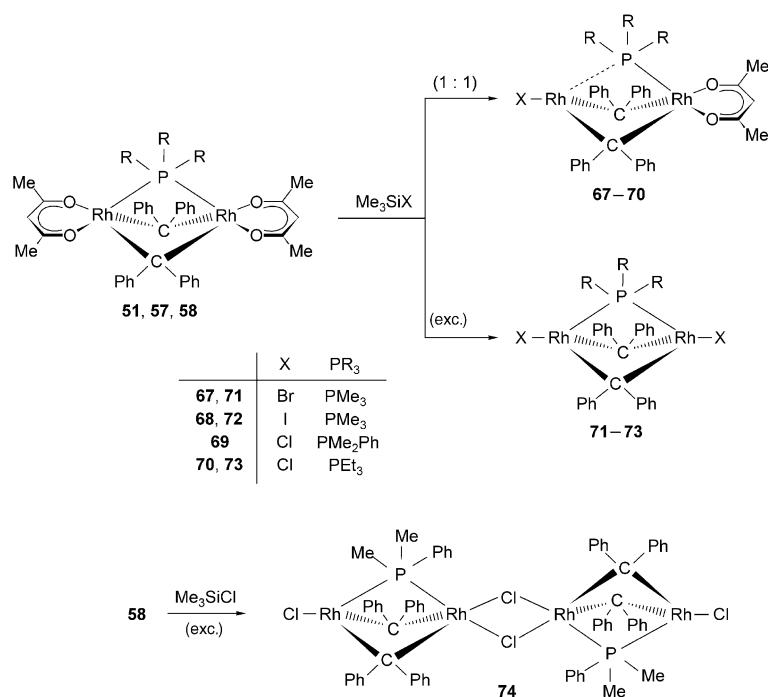
NMR-Spektrum von **66** in C_6D_6 bei Raumtemperatur konzentrationsabhängig. Das Spektrum einer nahezu gesättigten Lösung (4 mmol L^{-1}) zeigt ein etwas verbreitertes Triplett bei $\delta = -24.6\text{ ppm}$, das bei Verringerung der Konzentration auf 0.1 mmol L^{-1} in ein scharfes Triplett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -20.4\text{ ppm}$ übergeht. Da die Daten in CD_2Cl_2 sehr ähnlich sind, nehmen wir an, dass in Benzol wie auch in Dichlormethan ein rasches Gleichgewicht zwischen den Rh_4 - und den Rh_2 -Einheiten existiert (Schema 14), in dem bei geringer



Schema 14.

Konzentration der Rh_2 -Komplex **66'** dominiert. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **66** bei -80°C in $[D_8]\text{Toluol}$ ist bei $\delta = -30.4\text{ ppm}$ ein Dublett von Dubletts mit $J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten von 128.4 und 95.4 Hz zu erkennen, was andeutet, dass unter diesen Bedingungen die Umwandlung von **66** in **66'** auf der NMR-Zeitskala gehindert ist.^[24]

Die Bis(acac)-Verbindung **51** reagiert mit Me_3SiBr oder Me_3SiI ähnlich wie mit Me_3SiCl . Mit äquimolaren Mengen der Substrate werden die unsymmetrischen Komplexe **67** und **68** gebildet und als tief gefärbte, mäßig luftbeständige Feststoffe in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert (Schema 15).



Schema 15.

Eine alternative Synthesemethode, die Reaktion von **50** mit NaBr oder NaI , liefert die Verbindungen **67** und **68** ebenfalls in guten bis sehr guten Ausbeuten.^[25] Die Verbindungen **67** und **68** sind thermisch weniger stabil als **50**, können aber bei Raumtemperatur unter Argon über Wochen unzersetzt aufbewahrt werden. Dies gilt auch für die $\{Rh_2Cl(acac)\}$ -Komplexe **69** und **70**, die aus **57** oder **58** und Me_3SiCl im Molverhältnis 1:1 erhältlich sind. Die ^{31}P -NMR-Spektren von **67** und **68** zeigen, ähnlich wie das Spektrum von **50**, jeweils ein Dublett von Dubletts mit $J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten, die für **67** um 93.3 Hz und für **68** um 111.7 Hz differieren (zum Vergleich siehe **50**: $\Delta J = 84.3\text{ Hz}$). Da ebenso wie für Übergangsmetallkomplexe mit terminalen Phosphanliganden die Größe der $J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante in erster

Näherung umgekehrt proportional zur Rh-P-Bindungslänge ist, ist es denkbar, dass der Unterschied der Abstände zwischen dem Phosphoratom des semi-verbrückenden Trimethylphosphanliganden und den beiden Rhodiumzentren in **67**, und vor allem in **68**, größer als in **50** ist.

Die Reaktionen von **51** mit einem zweifachen Überschuss an Me_3SiBr oder Me_3SiI verlaufen in Toluol bei Raumtemperatur ziemlich langsam und liefern die Dibromo- und Diiodo-Komplexe **71** bzw. **72** in ca. 90 % Ausbeute. Im Unterschied zu **66** zeigen die ^{31}P -NMR-Spektren von **71** und **72** unabhängig von der Konzentration der Lösung in jedem Fall ein scharfes Triplett bei $\delta = -18.3$ (**71**) bzw. -20.8 ppm (**72**). Während sich jedoch das ^{31}P -NMR-Spektrum von **72** beim Abkühlen auf 193 K nicht ändert, zeigt das Spektrum von **71** bei 193 K außer dem Triplett bei $\delta = -17.5$ ppm ein Dublett von Dubletts bei $\delta = -31.8$ ppm. Unter Berücksichtigung der Daten für **66** und **66'** belegt das Auftreten dieser zwei Signale, dass im Fall von **71** bei niedriger Temperatur neben der zweikernigen Verbindung **71** auch die vierkernige Verbindung $[\text{BrRh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\text{Rh}(\mu\text{-Br})_2\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\text{RhBr}]$ vorliegt. Bei 193 K stellt sich das Gleichgewicht zwischen dem Monomer und dem Dimer auf der NMR-Zeitskala nur sehr langsam ein, und daher können sowohl die Rh_2 - als auch die Rh_4 -Komplexe beobachtet werden.

Die Annahme, dass der PMe_3 -Ligand in **72** tatsächlich eine völlig symmetrische, zweifach-verbrückende Position einnimmt, wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt.^[27] Im Molekül von **72** liegt eine C_2 -Achse vor, die durch das Phosphoratom und die Mitte der Rh-Rh-Bindung geht (Abbildung 8). Die Struktur ist somit sehr ähnlich zu

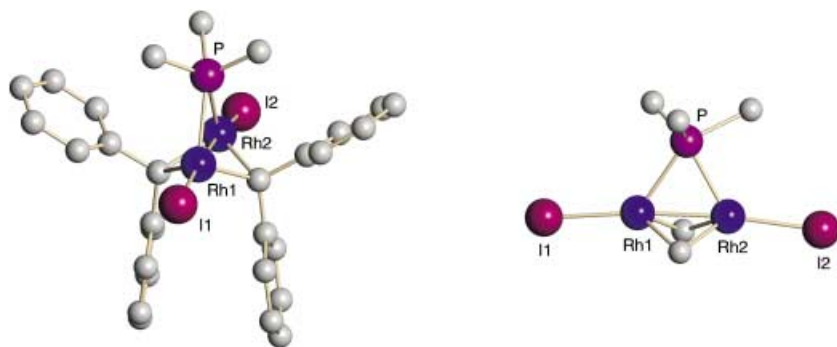


Abbildung 8. Molekülstruktur (SCHAKAL-Zeichnung) der Verbindung **72**, einschließlich einer Seitenansicht des Molekülgerüsts (Wasserstoffatome sind der Übersicht halber weggelassen).

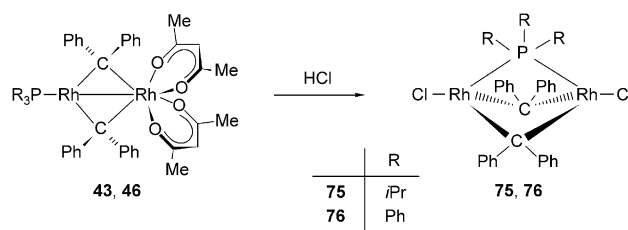
derjenigen der Stiban-verbrückten Verbindung **13**. Die I-Rh-Rh-I-Achse in **72** ist nahezu linear (Bindungswinkel: $\text{Rh1-Rh1A-I1A} = \text{Rh1A-Rh1-I1} = 174.37(2)^\circ$). Die Rh-P-Bindungslängen liegen mit $2.412(3)$ Å exakt zwischen denen des Bis(acac)-Derivats **51** ($2.2707(7)$ und $2.5700(8)$ Å).

Die Reaktionen von **57** und **58** mit einem Überschuss an Me_3SiCl führen ebenfalls zur Verdrängung der Acetylacetonatoliganden durch Chlorid und liefern die Verbindungen **73** und **74** in sehr guten Ausbeuten. Überraschenderweise zeigt

das ^{31}P -NMR-Spektrum von **73** ein scharfes Triplett, das sich weder bei Erhöhung der Konzentration der Lösung noch beim Abkühlen auf 193 K ändert. Daher ist anzunehmen, dass im Unterschied zum PMe_3 -Analogon **66** unter den gewählten Bedingungen nur der zweikernige Komplex **73** vorliegt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **74** zeigt bei Raumtemperatur ein verbreitertes Triplett bei $\delta = -17.0$ ppm mit $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P}) = 101.7$ Hz, welches bei 193 K zu einem Dublett von Dubletts mit $J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten von 139.8 bzw. 68.6 Hz wird.^[25] Diese Daten weisen eindeutig darauf hin, dass im Fall der PMe_2Ph -verbrückten Verbindung das Dimer **74** bei tiefer Temperatur dominiert, während es bei Raumtemperatur im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Rh_2 -Monomer steht. Es sollte noch erwähnt werden, dass Versuche zur Synthese von **73** und **74** durch Ligandenaustausch von **13** mit PEt_3 oder PMe_2Ph fehlgeschlugen.

Nachdem der Nachweis erbracht worden war, dass PMe_3 , PMe_2Ph und PEt_3 als zweifach-verbrückende Liganden fungieren können, gelang es uns in jüngster Zeit, auch das sperrigere PiPr_3 von einer terminalen in eine verbrückende Position zu überführen. Es wurde schon erwähnt, dass die Dichloro-Verbindung **13** mit PiPr_3 zu $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{=CPh}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$ reagiert, während das Bis(acac)-Analogon **23** nach Umsetzung mit PiPr_3 ausschließlich den gemischtvalenten Komplex **43** ergibt (Schema 9). Da wir es für möglich hielten, dass diese Reaktion über das Phosphan-verbrückte Isomer **75** verläuft, versuchten wir, **75** durch Austausch der Acetylacetonatoliganden gegen Chlorid abzufangen. Bei der Umsetzung der gemischtvalenten Verbindung **43** mit einem Überschuss an Me_3SiCl wurde nur ein Produktgemisch gebildet.

Eine eindeutige Reaktion erfolgt jedoch, wenn eine Lösung von HCl in Benzol unter starkem Rühren zu einer Lösung von **43** im gleichen Solvens zugetropft wird; nach der Aufarbeitung wird der gesuchte Komplex als roter Feststoff in 91 % Ausbeute isoliert. In gleicher Weise ist das PPh_3 -Analogon **76** aus **46** zugänglich (Schema 16).^[27] Da die ^{31}P -NMR-Spektren sowohl von **75** als auch von **76** bei Raumtemperatur und darunter ein scharfes Triplett zeigen, besteht kein Zweifel daran, dass der Strukturvorschlag mit PiPr_3 und PPh_3 in zweifach-verbrückender Position zwischen den beiden Rhodiumzentren zutreffend ist.

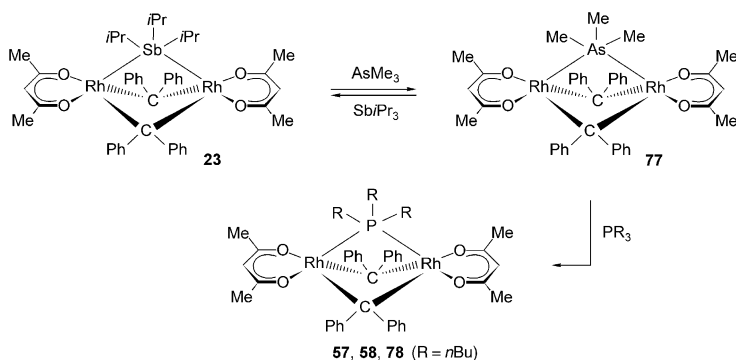


Schema 16.

7. Das letzte Ziel: Trimethylarsan als semi-verbrückender und zweifach-verbrückender Ligand

Während die Stiban-verbrückte Verbindung **13** mit PiPr_3 und PPh_3 unter Brückenspaltung reagiert, ist sie inert gegenüber AsiPr_3 und AsPh_3 . Bei Einwirkung von AsMe_3 auf **13** findet zwar eine langsame Reaktion statt, doch in diesem Fall entsteht ein Produktgemisch, das weder durch fraktionierende Kristallisation noch durch Säulenchromatographie aufgetrennt werden kann.

Um Trimethylarsan in einer verbrückenden Position zu binden, wurde ein ähnlicher Weg beschritten wie beim PMe_3 . Die Umsetzung des Bis(acac)-Komplexes **23** mit AsMe_3 in Benzol führt zu einem Gleichgewicht zwischen **23** und dem AsMe_3 -Analogon, das selbst in Gegenwart eines großen Überschusses an Arsan nicht vollständig auf die Seite des gewünschten Produkts verschoben werden konnte. Arbeitet man jedoch in Hexan als Solvens, in dem **77** nur wenig löslich ist, so fällt die Arsan-verbrückte Verbindung **77** aus und wird in sehr guter Ausbeute isoliert (Schema 17).^[24] Der hellbraune Feststoff ist thermisch stabiler als das PMe_3 -Analogon **51** und kann unter Argon bei tiefer Temperatur über Wochen unzersetzt aufbewahrt werden. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **77** zeigen, dass die beiden acac- sowie die beiden CPh_2 -Liganden jeweils äquivalent sind. Daher ist anzunehmen, dass der Trimethylarsanligand symmetrisch an die beiden Rhodiumzentren gebunden ist.

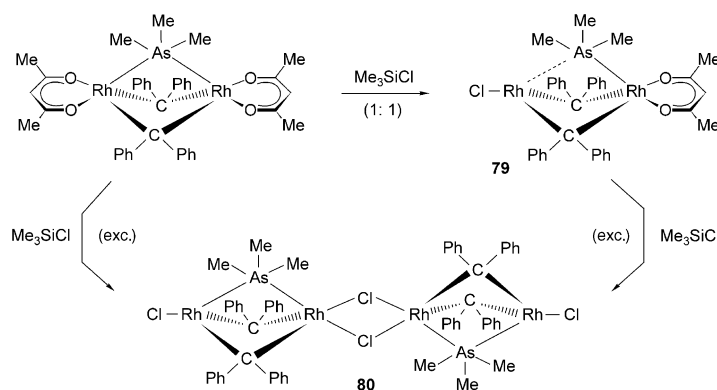


Schema 17.

Im Unterschied zu **51** ist der entsprechende AsMe_3 -Komplex **77** ziemlich labil und reagiert nicht nur mit SbiPr_3 , sondern auch mit tertiären Phosphanen wie PMe_2Ph , PET_3 und PnBu_3 unter Austausch des Brückenliganden. Während die Verbindungen **57** und **58** vorher schon aus **23** und PMe_2Ph oder PET_3 hergestellt wurden (Schema 12), hatten Versuche, auf analoge Weise den Komplex **78** zu erhalten, zur Bildung des gemischtvalenten Isomers **61** geführt (siehe Abschnitt 5). Die Isolierung des Phosphan-verbrückten Komplexes **78** gelang bei der Umsetzung einer Lösung von **77** in Toluol mit einem Äquivalent PnBu_3 bei -50°C , gefolgt von Erwärmen auf 0°C und 20-minütigem Rühren des Reaktionsgemisches bei dieser Temperatur unter reduziertem Druck. Unter diesen Bedingungen wird das flüchtige Trimethylarsan entfernt, und das Produkt **78** wird in 89% Ausbeute isoliert.^[25] Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **78** zeigt ein scharfes

Triplet bei $\delta = -9.6$ ppm, dessen $J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante identisch mit derjenigen von **58** ist. Sowohl **57** als auch **58** werden ausgehend von **77** in wesentlich besseren Ausbeuten erhalten als mit **23** als Vorstufe.

Ähnlich wie das PMe_3 -Analogon **51** reagiert die Verbindung **77** mit Me_3SiCl im Molverhältnis 1:1.1 zum zweikernigen Komplex **79**, in dem das Arsan wahrscheinlich als semi-verbrückender Ligand koordiniert ist (Schema 18). Wie schon für die $\{\text{Rh}_2\text{Cl}(\text{acac})(\mu\text{-SbiPr}_3)\}$ - und $\{\text{Rh}_2\text{Cl}(\text{acac})(\mu\text{-PR}_3)\}$ -Derivate beobachtet wurde, ist die unsymmetrische Verbindung **79** deutlich stabiler als die symmetrische Vorstufe



Schema 18.

77 und zersetzt sich selbst bei dreitägigem Rühren in Benzol nicht.^[24]

Die Verdrängung des verbleibenden acac-Liganden von **79** durch Chlorid ist schwieriger, und selbst mit einem großen Überschuss von Me_3SiCl verläuft die Bildung von **80** bei Raumtemperatur sehr langsam. Nichtsdestoweniger kann nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile die Dichloro-Verbindung als rotbrauner Feststoff in 91% Ausbeute isoliert werden. Wie eine Kristallstrukturanalyse zeigt,^[24] ist der AsMe_3 -verbrückte Komplex **80** isomorph zu **66**; auch hier ist der Mittelpunkt der $\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2\text{Rh}\}$ -Einheit ein Symmetriezentrum (Abbildung 9). Der Rh-Rh-Abstand in jeder zweikernigen Untereinheit ist ein wenig größer als in **66**, was wahrscheinlich auf den größeren Kovalenzradius von Arsen im Vergleich zu Phosphor zurückzuführen ist. Die beiden Rh-As-Bindungslängen in jeder Untereinheit unterscheiden sich etwas, was die Nichtäquivalenz der „äußeren“ und der „inneren“ Metallzentren der $\{\text{ClRh}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Rh}_2\text{Cl}\}$ -Kette widerspiegelt. Da nicht nur das Arsan, sondern auch die zwei Diphenylcarbenliganden in jeder zweikernigen Untereinheit unsymmetrisch an die beiden Rhodiumatome gebunden sind, existiert keine Spiegelebene entlang der Cl-Rh-Rh-Achse. Erwartungsgemäß ist der terminale Abstand Rh1-Cl1 deutlich kürzer als die Abstände Rh2-Cl2 und Rh2-Cl2A in der verbrückenden Einheit im Zentrum des Moleküls. In diesem Zusammenhang ist noch zu erwähnen, dass in der Elementarzelle von **80** keine Kontakte zwischen den endständigen Chloroliganden und der entsprechenden Rh-Cl-Bindung einer benachbarten Rh_2 -

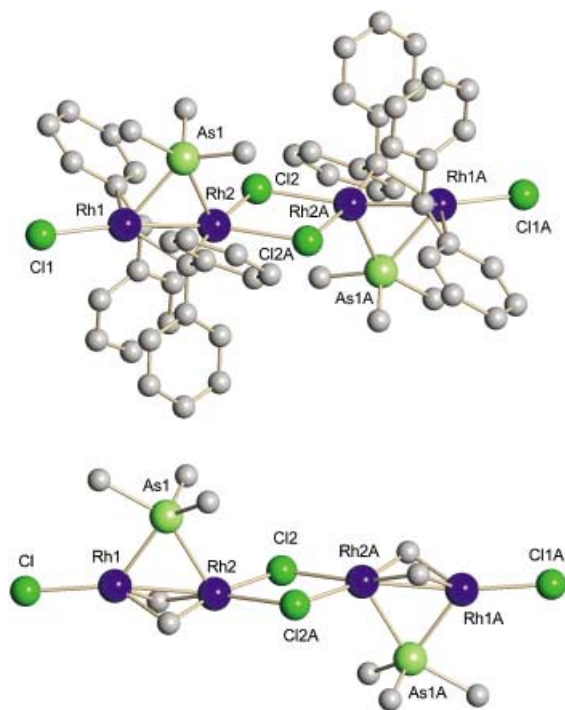


Abbildung 9. Molekülstruktur (SCHAKAL-Zeichnung) der Verbindung **80**, einschließlich einer Seitenansicht des Molekülgerüsts (Wasserstoffatome sind der Übersicht halber weggelassen).

Untereinheit oder auch zwischen diesen Chloroliganden und den im Kristall eingeschlossenen Benzolmolekülen bestehen. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **80** ändern sich zwischen 193 und 333 K nicht; unter diesen Bedingungen tritt also keine Dissoziation des dimeren Rh_4 - in zwei monomere Rh_2 -Komplexe ein wie bei **66** in **66'**.

8. Theoretische Studien

DFT-Berechnungen für zweikernige Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{A}^1\text{M}^1(\mu\text{-CH}_2)_2(\mu\text{-EX}_3)\text{-M}^2\text{A}^2]$ ($\text{M}^1, \text{M}^2 = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{A}^1, \text{A}^2 = \text{monoanionische Liganden}$) wurden von Kaupp, Schinzel und Straka unter Verwendung des B3LYP-Funktional mit dem Programm Gaussian98 durchgeführt.^[28] Ihre Resultate können wie folgt zusammengefasst werden:

- Für Phosphane PX_3 als verbrückende Einheiten ist eine zunehmend symmetrische Position zwischen den beiden Rhodiumzentren gemäß der Reihenfolge $\text{X} = \text{CH}_3 < \text{H} < \text{F}$ zu erwarten. Mit steigender Elektronegativität von X nimmt die π -Acceptorstärke von PX_3 zu, sodass die Art der Bindung derjenigen von CO ähnlicher wird.
- Für EH_3 , das einfachste Phosphan, Arsan oder Stiban, wird die Bildung einer symmetrischen Brücke entlang der Reihe $\text{E} = \text{P} < \text{As} < \text{Sb}$ begünstigt. In Analogie zu a) nimmt die Polarität der E-H-Bindung vom Phosphor zum Antimon zu und somit vergrößert sich auch die π -

Acceptorstärke in der gleichen Reihenfolge. Fasst man die Punkte a) und b) zusammen, so folgt, dass SbF_3 am besten für den Aufbau eines zweifach-verbrückten $\{\text{M}(\mu\text{-EX}_3)\text{M}\}$ -Molekülgerüsts geeignet sein sollte. Dies müsste experimentell noch bewiesen werden.

- Für Halogenide als anionische Liganden A^1 und A^2 sollte die $\{\text{Rh}(\mu\text{-PH}_3)\text{Rh}\}$ -Brücke in der Modellverbindung $[\text{A}^1\text{Rh}^1(\mu\text{-CH}_2)_2(\mu\text{-PH}_3)\text{Rh}^2\text{A}^2]$ für $\text{A}^1 = \text{A}^2 = \text{I}$ am ehesten symmetrisch und für $\text{A}^1 = \text{A}^2 = \text{F}$ am wenigsten symmetrisch sein. In der Reihe mit $\text{A}^1 = \text{Cl}$ und $\text{A}^2 = \text{F}$, Cl, Br, I wäre der geringste Unterschied in den beiden Rh-P-Abständen für $\text{A}^2 = \text{Cl}$ und der größte für $\text{A}^2 = \text{F}$ zu erwarten. Eine größere Differenz der Elektronegativität der beiden Halogene sollte auch zu unterschiedlichen Rh-P-Bindungslängen führen.
- Für $\text{A}^1 = \text{Cl}$ und $\text{A}^2 = \kappa^2\text{-acac}$ sollte der Abstand $\text{Rh}^2\text{-P}$ in der Modellverbindung $[\text{ClRh}^1(\mu\text{-CH}_2)_2(\mu\text{-PH}_3)\text{Rh}^2(\kappa^2\text{-acac})]$ trotz der größeren Koordinationszahl am Rh^2 kleiner als der Abstand $\text{Rh}^1\text{-P}$ sein. Dies stimmt mit den experimentellen Ergebnissen für den Komplex **50** überein. Da Rh^1 mit einem Chloroligand und Rh^2 mit zwei Sauerstoffatomen verknüpft ist, ist die positive Ladung am Rh^2 höher als am Rh^1 , was zu einer stärkeren $\text{Rh}^2\text{-P}$ -Bindung führen sollte.
- Die $\{\text{Ir}(\mu\text{-EH}_3)\text{Ir}\}$ -Brücken sollten gemäß der Reihenfolge $\text{E} = \text{P} < \text{As} < \text{Sb}$ zunehmend symmetrisch werden und damit dem für Rhodium als Metallzentrum gefundenen Trend folgen. Abweichend sollte für $\text{M} = \text{Co}$ die höchste Asymmetrie für $\text{E} = \text{As}$ und die geringste für $\text{E} = \text{Sb}$ resultieren. Für PF_3 als Brückenligand ist ein wesentlich geringerer Unterschied der beiden M-P-Abstände ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) als für PH_3 zu erwarten, während das Verhältnis $d(\text{M}^1\text{-P})/d(\text{M}^2\text{-P})$ für alle drei Elemente der Gruppe 9 ungefähr gleich sein sollte. Die Rechnungen lassen keinen Zweifel daran, dass Rhodium der bevorzugte Kandidat für die Bildung einer $\{\text{M}(\mu\text{-EX}_3)\text{M}\}$ -Brücke ist.
- Die Bindungsanalyse für die Modellverbindung $[\text{ClRh}(\mu\text{-CH}_2)_2(\mu\text{-PH}_3)\text{RhCl}]$ mithilfe von Elektronen-Lokalisierungs-Funktionen (ELF) ergibt einen asymmetrischen Attraktor vom Phosphor- zu den Rhodiumatomen, was in Übereinstimmung mit einer delokalisierten Dreizentrenbindung ist. Die Koordinationsgeometrie um das Phosphoratom im $\{\text{Rh}(\mu\text{-PH}_3)\text{Rh}\}$ -Fragment entspricht einer verzerrten trigonalen Bipyramide mit einem Wasserstoffatom in axialer und zwei Wasserstoffatomen in äquatorialen Positionen. Der berechnete Abstand P-H_{ax} ist etwas größer als die Abstände P-H_{eq} , was mit einer besseren π -Rückbindung von einem Metall-d-Orbital in das „In-Plane“- σ^* -Orbital des Phosphans erklärt werden könnte. Vergleicht man jedoch die Werte der positiven Ladung am Phosphoratom in freiem PH_3 und zweifach-verbrückendem PH_3 in der betreffenden Modellverbindung, so wird offensichtlich, dass trotzdem die σ -Bindung wesentlich wichtiger als die π -Bindung ist, wie es auch für Komplexe mit terminalen PH_3 -Liganden gefunden wird.

9. Schlussbemerkungen

Die in diesem Aufsatz beschriebenen Studien öffnen das Tor in ein neues Gebiet der Koordinationschemie. Erst in jüngster Zeit geriet das über Jahrzehnte vorherrschende Postulat ins Wanken, dass tertiäre Phosphane, Arsane und Stibane ausschließlich als terminale Liganden fungieren können. Die Arbeiten der Gruppen von Braunstein, Pasquali, van Leeuwen und Balch gaben erste Hinweise darauf, dass es möglich sein könnte, tertiäre Phosphane in verbrückenden Positionen an Übergangsmetalle zu binden, wobei d^8 - und d^9 -Metallzentren eine bevorzugte Rolle spielen sollten. Es zeigte sich allerdings, dass die Synthese von Verbindung **13** – des ersten „Außenseiters“ nach einer Äußerung von Caulton^[29] – nicht mit tertiären Phosphanen sondern mit tertiären Stibanen, vor allem $\text{Sb}(\text{Pr})_3$, als Coliganden gelingt. Dieser Befund verdient insofern besonders herausgestellt zu werden, als nur wenige Trialkylstiban-Komplexe elektronenreicher Übergangsmetalle bekannt sind^[2,30] – wahrscheinlich deswegen, weil die $\text{M}-\text{SbR}_3$ -Bindung schwächer als die $\text{M}-\text{AsR}_3$ - und die $\text{M}-\text{PR}_3$ -Bindung ist. Aufgrund der geringeren Bindungsenergie können Trialkylstibane somit als gute Abgangsgruppen aufgefasst werden, was nicht nur mit den Beobachtungen über den bereitwilligen Austausch von verbrückendem $\text{Sb}(\text{Pr})_3$ gegen PR_3 übereinstimmt, sondern auch die hohen Ausbeuten bei der Bildung von **13** aus $\text{trans}-[\text{RhCl}(\text{CPh}_2)(\text{Sb}(\text{Pr})_3)_2]$ unter teilweiser Abspaltung von $\text{Sb}(\text{Pr})_3$ erklärt. Im Unterschied dazu ist $\text{trans}-[\text{RhCl}(\text{CPh}_2)(\text{P}(\text{Pr})_3)_2]$ ziemlich inert und kann weder durch Erhitzen noch durch UV-Strahlung in den Komplex $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-P}(\text{Pr})_3)]$ (**75**) überführt werden.

Bisher wurden 25 Stiban-verbrückte Komplexe hergestellt. Diese Verbindungen sind nicht nur interessant per se, sondern vor allem, weil sie die Ausgangssubstanzen für die Synthese der Phosphan- und Arsan-verbrückten Analoga sind. Darüber hinaus ist die Bis(acac)-Verbindung **23** mit verbrückendem Triisopropylstiban die Vorstufe für eine Serie von gemischtvalenten $\text{Rh}^0\text{-Rh}^{\text{II}}$ -Komplexen, in denen die Koordinationszahl des niederwertigen Metallzentrums zwischen drei und fünf variieren kann. Gegenwärtig ist die Chemie dieser Komplexe noch weitgehend unerforscht; es ist vor allem interessant, zu erfahren, ob diese Verbindungen – möglicherweise elektrochemisch – zu $\text{Rh}^{\text{II}}\text{-Rh}^{\text{II}}$ - oder $\text{Rh}^{\text{I}}\text{-Rh}^{\text{III}}$ -Spezies oxidiert werden können.

Trotz dieser verlockenden Perspektiven ist der Höhepunkt der bisherigen Arbeiten ohne Zweifel die Synthese und Charakterisierung der Phosphan-verbrückten zwei- und vierkernigen Rhodiumkomplexe. Sie sind nicht nur aus struktureller Sicht außergewöhnlich, sondern auch in Bezug auf ihre Reaktivität. Zahlreiche Substitutionsreaktionen mit harten und weichen Lewis-Basen ließen sich in der Peripherie der Moleküle durchführen, ohne dass das Brückengerüst zerstört wurde. Während die Erhöhung der Koordinationszahl der Metallzentren von vier auf fünf, außer zunehmender räumlicher Enge, keinen wesentlichen Einfluss hat, wird durch Verringerung der Koordinationszahl von fünf auf vier in einigen Fällen eine Dimerisierung der Rh_2 -Verbindungen zu kettenförmigen $\{\text{XRh}_2(\mu\text{-X})_2\text{Rh}_2\text{X}\}$ -Komplexen begünstigt. Ein weiterer interessanter Befund ist, dass entgegen den

ursprünglichen Beobachtungen nicht nur kleine Phosphane wie PMe_3 , PMe_2Ph oder PEt_3 , sondern auch sperrigere Phosphane wie P^iBu_3 , P^iPr_3 oder PPh_3 in eine zweifach-verbrückende Position zwischen zwei Metallzentren gezwängt werden können.

Wie groß ist die Bindungsenergie eines tertiären Phosphans in zweifach-verbrückender Position? Diese Frage lässt sich momentan noch nicht beantworten. Aus thermochemischen Studien ist bekannt, dass die Bindungsenergie zweifach-verbrückender Carbonyle nur etwa halb so groß ist wie die Bindungsenergie terminaler CO-Liganden.^[31] Da außerdem (am Beispiel $\text{M} = \text{Mo}$) gezeigt wurde, dass die Bindungsenergie $\text{M}-\text{PPh}_3$ deutlich (um ca. 120 kJ mol^{-1}) kleiner als die Bindungsenergie $\text{M}-\text{CO}$ ist,^[32] darf man annehmen, dass eine ähnliche Relation auch für die Bindungsenergien von $\{\text{M}(\mu\text{-PR}_3)_2\}$ - und $\{\text{M}(\mu\text{-CO})_2\}$ -Brücken gilt. Kinetisch scheint die Bildung einer $\{\text{M}(\mu\text{-CO})_2\}$ -Bindung gegenüber einer $\{\text{M}(\mu\text{-PR}_3)_2\}$ -Bindung erheblich begünstigt, wie aus dem Verlauf der Reaktion von Verbindung **51** mit CO hervorgeht (Schema 10). Hierbei entsteht durch Addition von CO an ein Rhodiumzentrum nicht der Komplex $[(\kappa^2\text{-acac})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\text{Rh}(\text{CO})(\kappa^2\text{-acac})]$, sondern das Isomer **52** mit CO in der Brücke und terminal gebundenem Phosphan. Diese Verbindung zeigt keine Tendenz zur Umlagerung in das $\{\text{Rh}(\mu\text{-PMe}_3)\text{Rh}(\text{CO})\}$ -Isomer – weder beim Erhitzen noch unter Bestrahlung. Daher ist anzunehmen, dass Verbindung **52** nicht nur kinetisch, sondern auch thermodynamisch bevorzugt ist.

Zukünftige Studien werden zeigen, ob zweikernige Verbindungen mit einem zentralen Molekülbaustein $\{\text{M}(\mu\text{-ER}_3)_2\}$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) auch von anderen Übergangsmetallen zugänglich sind – insbesondere mit den Elementen Co, Ru, Pd oder Ir, die dem Rhodium im Periodensystem benachbart sind. Angesichts früherer, in der Einleitung erwähnter Untersuchungen sollte Palladium ein aussichtsreicher Kandidat sein. Dafür spricht die kürzlich beschriebene Beobachtung von Reau und Mitarbeitern,^[33] dass das Phosphoratom substituierter Phosphole zwei Palladiumatome symmetrisch verbrücken kann. Außerdem haben Braunstein und Boag kürzlich darauf hingewiesen, dass Verbindungen mit $\{\text{M}(\mu\text{-ER}_3)_2\}$ -Molekülbausteinen häufiger auftreten könnten als bisher bekannt.^[34] Sie stützen ihre Hypothese dabei sowohl mit der Isolobalanalogie zwischen PR_3 und SiR_3^- , als auch mit der Existenz zahlreicher Silyl-verbrückter Übergangsmetallkomplexe.^[35] Unabhängig davon, ob diese Erwartung zutrifft oder nicht, sollten die bisher erzielten und vorangehend diskutierten Erfolge zu weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiet ermutigen.

Unsere eigenen, in diesem Übersichtsartikel beschriebenen Arbeiten wurden hauptsächlich von drei außerordentlich begabten Doktoranden durchgeführt: Peter Schwab gab den Startschuss und zeigte, welche einzigartige Rolle $\text{Sb}(\text{Pr})_3$ als Ligand in der Carbenrhodiumchemie spielt, Ulrich Herber entdeckte die Fähigkeit der $\{\text{Rh}(\mu\text{-Sb}(\text{Pr})_3)\text{Rh}\}$ -Verbindungen, neuartige gemischtvalente $\text{Rh}^0\text{-Rh}^{\text{II}}$ -Komplexe zu bilden, und Thomas Pechmann (der eigentliche Held) schaffte den endgültigen Durchbruch mit der Synthese einer beachtlichen Anzahl Phosphan- und Arsan-verbrückter Rh_2 - und Rh_4 -

Verbindungen. Ich möchte auch den Mitarbeitern danken (Norbert Mahr, Paul Steinert, Birgit Weberndörfer, Kerstin Ilg und vor allem Carsten D. Brandt), die in vorbildlicher Zusammenarbeit mit den Experimentatoren die Kristall- und Molekülstrukturen der zweikernigen und vierkernigen Komplexe bestimmt haben. Schließlich bin ich Justin Wolf sehr zu Dank verbunden, der nicht nur durch zahlreiche befruchtende Diskussionen zum Erfolg beigetragen hat, sondern auch die jüngeren Studenten immer wieder ermutigte, das Ziel nicht aus den Augen zu verlieren. Sehr erfreulich war die Zusammenarbeit mit Professor Martin Kaupp und seiner Gruppe bei den Studien über die Bindungsfähigkeit verbrückender EX_3 -Liganden. Die stetige und unbürokratische finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie und die Universität Würzburg möchte ich ebenfalls lobend erwähnen. Mein ganz besonderer Dank gilt Professor Luis A. Oro für seine großartige Gastfreundschaft bei meinem Aufenthalt als Gastprofessor an der Universität von Zaragoza, wo dieser Aufsatz geschrieben wurde.

Eingegangen am 21. August 2003 [A627]

- [1] a) L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; b) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Aufl., Wiley, New York, **1999**, Kap. 16.4; c) E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1999**, Kap. 4.3.
- [2] a) G. Booth in *Organic Phosphorus Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: G. M. Kosolapoff, L. Maier), Wiley, New York, **1972**, Kap. 3 A; b) O. Stelzer, *Top. Phosphorus Chem.* **1977**, 9, 1–229; c) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Phosphine, Arsine, and Stibine Complexes of the Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, **1979**; d) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 363–368; e) C. A. McAuliffe in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 989–1066.
- [3] R. Bender, P. Braunstein, A. Dedieu, Y. Dusauroy, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 931–934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 923–925.
- [4] A. Albinati, F. Lianza, M. Pasquali, M. Sommovigo, P. Leoni, P. S. Pregosin, H. Rüegger, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4690–4692.
- [5] P. Leoni, M. Pasquali, M. Sommovigo, F. Laschi, P. Zanella, A. Albinati, F. Lianza, P. S. Pregosin, H. Rüegger, *Organometallics* **1993**, 12, 1702–1713.
- [6] P. H. M. Budzelaar, P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, A. G. Orpen, *Organometallics* **1992**, 11, 23–25.
- [7] T. Murahashi, T. Otani, T. Okuno, H. Kurosawa, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 547–550; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 537–540.
- [8] a) A. L. Balch, B. J. Davis, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8592–8593; b) A. L. Balch, B. J. Davis, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3937–3942.
- [9] P. R. Raithby in *Transition Metal Clusters* (Hrsg.: B. F. G. Johnson), Wiley, Chichester, **1980**, S. 5–192.
- [10] Kurzaufsätze: a) H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, 40, 435–444; b) H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 45–55; c) H. Werner, *Chem. Commun.* **1997**, 903–910.
- [11] J. Wolf, L. Brandt, A. Fries, H. Werner, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 584–586; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 510–512.
- [12] a) P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1498–1500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1480–1482; b) H. Werner, P. Schwab, E. Bleuel, N. Mahr, P. Steinert, J. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1375–1384.
- [13] a) H. Werner, P. Schwab, E. Bleuel, N. Mahr, B. Windmüller, J. Wolf, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4461–4470; b) E. Bleuel, P. Schwab, M. Laubender, H. Werner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 266–273.
- [14] a) P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 82–84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 97–99; b) H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 331–336; c) P. Schwab, J. Wolf, N. Mahr, P. Steinert, U. Herber, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4471–4478.
- [15] T. Pechmann, C. D. Brandt, H. Werner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 1495–1499.
- [16] a) U. Herber, B. Weberndörfer, H. Werner, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1707–1710; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1609–1613; b) U. Herber, T. Pechmann, B. Weberndörfer, K. Ilg, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 309–319.
- [17] a) T. Yamamoto, A. R. Garber, J. R. Wilkinson, C. B. Boss, W. E. Streib, L. J. Todd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 354–356; b) H. Ueda, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 2250–2254; c) W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, 20, 159–263; d) M. J. Krause, R. G. Bergman, *Organometallics* **1986**, 5, 2097–2108.
- [18] P. Hong, N. Nishii, K. Sonogashira, N. Hagihara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 993.
- [19] H. Werner, K. Ilg, R. Lass, J. Wolf, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 661, 137–147.
- [20] T. Pechmann, C. D. Brandt, H. Werner, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4069–4072; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3909–3911.
- [21] Für die Definition des Begriffs „semi-verbrückend“ siehe: C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**, S. 225.
- [22] T. Pechmann, C. D. Brandt, H. Werner, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 729–737.
- [23] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313–348.
- [24] T. Pechmann, C. D. Brandt, C. Röger, H. Werner, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2398–2401; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2301–2303.
- [25] T. Pechmann, Dissertation, Universität Würzburg, **2003**.
- [26] a) P. S. Pregosin, R. W. Kunz, *^{31}P and ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes*, Springer, New York, **1979**, S. 25; b) D. W. Meek, T. J. Mazanek, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 266–274.
- [27] T. Pechmann, C. D. Brandt, H. Werner, *Chem. Commun.* **2003**, 1136–1137.
- [28] M. Kaupp, S. Schinzel, M. Straka, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [29] K. G. Caulton, *Chemtracts: Inorg. Chem.* **1999**, 592–595.
- [30] N. R. Champness, W. Levason, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 133, 115–217.
- [31] J. A. Connor in *Transition Metal Clusters* (Hrsg.: B. F. G. Johnson), Wiley, New York, **1980**, Kap. 5.
- [32] H. A. Skinner, J. A. Connor, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 79–88.
- [33] a) M. Sauthier, B. Le Guennic, V. Deborde, L. Toupet, J.-F. Halet, R. Reau, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 234–237; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 228–231; b) F. Leca, M. Sauthier, V. Deborde, L. Toupet, R. Reau, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3785–3795.
- [34] P. Braunstein, N. M. Boag, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2493–2499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2427–2433.
- [35] Ein Komplex mit $\{\text{Rh}(\mu\text{-SiR}_3)\text{Rh}\}$ -Molekülbaustein ist bekannt: K. Osakada, T. Koizumi, T. Yamamoto, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 364–366; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 349–351.