

Günter Winkhaus und Hellmut Singer

Additionskomplexe von Rhodiumcarbonylchlorid und Olefinen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 20. Mai 1966)

Bei der Umsetzung von Rhodiumcarbonylchlorid, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, mit konjugierten Diolefinen wurden kristallisierte Additionskomplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ -Dien (Dien = Cyclohexadien-(1.3), 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3)) erhalten, die auch im gelösten Zustande, z. B. in Benzol, existenzfähig sind. ¹H-KMR- und IR-Untersuchungen zeigten, daß der olefinische Ligand als zusätzliches Brückenglied in strukturell kaum veränderten Rhodiumcarbonylchlorid-Molekeln vorliegt.

Umsetzungen von Rhodiumcarbonylchlorid, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, mit chelatbildenden Diolefinen, wie z. B. Cyclooctadien-(1.5)¹⁾ oder Norbornadien²⁾, führen unter Substitution der CO-Liganden zu Verbindungen des Typs $[\text{Rh}(\text{Diolefin})\text{Cl}]_2$. Der Cyclooctadienkomplex $[\text{Rh}(\text{1.5-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ besteht aufgrund einer Röntgenstrukturanalyse³⁾ aus dimeren planaren Molekeln mit Cl-Brücken, die durch Elektronendonatoren leicht gesprengt werden, wobei monomere Derivate wie $[\text{Rh}(\text{1.5-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]^{\ominus}$ oder $\text{Rh}(\text{1.5-C}_8\text{H}_{12})\text{ClL}$ (L = PR_3 , AsR_3 u. a.) entstehen¹⁾.

Uns interessierte, ob konjugierte Diolefine, wie Cyclohexadien-(1.3) oder 2.3-Dimethylbutadien-(1.3), deren C=C-Gruppen eine andere räumliche Ausrichtung als bei den erwähnten Diolefinen aufweisen, mit Rhodiumcarbonylchlorid analoge Derivate liefern. Bekannt war, daß Cyclohexadien-(1.3) mit Dikobaltoctacarbonyl, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, unter Ersatz von CO-Gruppen den Substitutionskomplex $(\text{1.3-C}_6\text{H}_8)_2\text{Co}_2(\text{CO})_4$ ergibt^{4,5)} und daß mit Dimethylbutadien die Mono- und Disubstitutionsprodukte $\{(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_4\}\text{Co}_2(\text{CO})_6$ und $\{(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_4\}_2\text{Co}_2(\text{CO})_4$ erhalten werden⁴⁾.

Cyclohexadien-(1.3), $\text{1.3-C}_6\text{H}_8$, reagiert mit Rhodiumcarbonylchlorid in Petroläther bei 50° zu einem kristallisierten Additionsprodukt der Zusammensetzung $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2\text{-1.3-C}_6\text{H}_8$.

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung der in Cyclohexan mäßig, in Benzol gut löslichen Verbindung ergab mit zunehmendem Alter der Lösung abnehmende Werte (Abbild. 1).

Der auf die Zeit Null extrapolierte Wert entsprach dem berechneten Molekulargewicht der Molekel $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2\text{-1.3-C}_6\text{H}_8$, der extrapolierte Endwert dem Molekulargewicht einer äquimolaren Mischung aus den Ausgangsstoffen $\text{1.3-C}_6\text{H}_8$ und $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$.

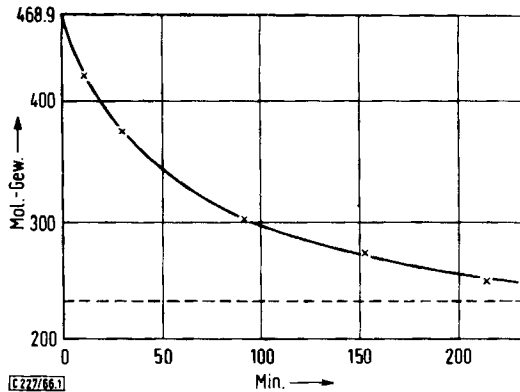
¹⁾ J. Chatt und L. M. Venanzi, J. chem. Soc. [London] 1957, 4735.

²⁾ E. W. Abel, M. A. Bennet und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1959, 3178.

³⁾ J. A. Ibers und R. G. Snyder, J. Amer. chem. Soc. **84**, 495 (1962); Acta crystallogr. [Copenhagen] **15**, 923 (1962).

⁴⁾ G. Winkhaus und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1961, 602.

⁵⁾ E. O. Fischer und H. Werner, Monogr. Angew. Chem. **75**, 57 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 80 (1963) u. Chem.-Ing.-Techn. **80**, 48 (1963).



Abbild. 1. Molekulargewicht von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2\text{-1.3-C}_6\text{H}_8$ in Cyclohexan (kryoskopisch)

Die leichte Abspaltung von Cyclohexadien aus der Verbindung wurde durch das chemische und thermische Verhalten der Substanz bestätigt: Beim Sublimieren im Hochvakuum bei 40° trat als Sublimat Rhodiumcarbonylchlorid auf. Die Umsetzung der Verbindung mit Salzsäure ergab das Anion $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^\ominus$, das auch aus Rhodiumcarbonylchlorid erhalten wird⁶⁾. Mit Triphenylphosphin wurde monomeres $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ ^{7,8)}, mit Cyclooctadien-(1,5) der bekannte Olefinkomplex $[\text{Rh}(\text{1.5-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ ¹⁾ erhalten; bei der entspr. Umsetzung mit Norbornadien wurde Cyclohexadien-(1,3) gaschromatographisch nachgewiesen. Die angeführten Umsetzungen führen demnach zu den gleichen Produkten wie analoge Reaktionen des Rhodiumcarbonylchlorids.

Auch durch das IR-Spektrum wurde das Vorliegen einer strukturell kaum veränderten $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ -Komponente in dem Cyclohexadienkomplex aufgezeigt. In dem für endständig koordinierte CO-Liganden charakteristischen Gebiet der C—O-Valenzschwingungen der in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Substanz treten wie im Spektrum des Rhodiumcarbonylchlorids zwei intensive und zwei schwache Banden auf. Die stärksten Banden sind gegenüber denen des Rhodiumcarbonylchlorids zu kleineren Wellenzahlen verschoben (in CCl_4 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$: 2094 und 2040/cm^{7,9)}; $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2\text{-1.3-C}_6\text{H}_8$: 2087 und 2018/cm). Eine solche Verschiebung ist bei koordinativer Bindung eines olefinischen oder aromatischen Liganden am gleichen Metallatom zu erwarten (vgl. z. B. R. D. Fischer¹⁰⁾) und wird u. a. auch bei den Olefinderivaten des Kobaltcarbonyls gefunden⁴⁾.

Die beobachteten Banden im C=C-Valenzschwingungsgebiet sprechen dafür, daß es sich um einen echten π -Olefinkomplex und nicht um ein lockeres Polarisationsaddukt handelt. Das Fehlen einer Bande um 1600/cm zeigt die Abwesenheit nicht-koordinierter Doppelbindungen an. Die Absorption bei 1466/cm (KBr) ist der Valenzschwingung

⁶⁾ L. M. Vallarino, Inorg. Chem. [Washington] **4**, 161 (1965).

⁷⁾ W. Hieber, H. Heusinger und O. Vohler, Chem. Ber. **90**, 2425 (1957).

⁸⁾ L. Vallarino, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2287.

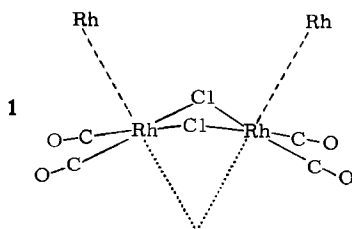
⁹⁾ C. W. Garland und J. R. Wilt, J. chem. Physics **36**, 1094 (1962).

¹⁰⁾ R. D. Fischer, Chem. Ber. **93**, 165 (1960).

der dem Metallatom koordinierten C=C-Bindungen zuzuordnen. Letztere Bande tritt bei bekannten Cyclohexadien-(1.3)-Komplexen, wie $C_6H_8Fe(CO)_3$ ($1469/cm^{11}$), $(C_6H_8)_2Mo(CO)_2$ ($1468/cm^{12}$) oder $(C_6H_8)_2Co_2(CO)_4$ ($1460/cm^4$), bei nahezu gleicher Wellenzahl auf. — Einzelheiten des Spektrums sind im Versuchsteil wiedergegeben.

Das 1H -KMR-Spektrum des in Chloroform oder Benzol gelösten Komplexes weist wie die Spektren bekannter Cyclohexadienkomplexe des Kobalts, Eisens, Molybdäns und Rutheniums drei Bandengruppen auf. Wie in den Spektren der letzteren sind im KMR-Spektrum von $[Rh(CO)_2Cl]_2 \cdot 1.3-C_6H_8$ (s. Versuchsteil) die Resonanzen der olefinischen Protonen gegenüber dem ungebundenen Olefin ($\tau = 4.22$) zu höheren Feldstärken verschoben und in zwei Gruppen aufgespalten. Das Auftreten von nur drei Resonanzbanden spricht für eine symmetrische Bindung des olefinischen Liganden und für seine zweizählige Funktion in dem Komplex. Eine Entscheidung darüber, ob das Dien einem oder beiden Rhodiumatomen koordiniert ist, ist anhand des KMR-Spektrums nicht zu treffen. Sowohl in den Spektren bekannter Cyclohexadienkomplexe, in denen $1.3-C_6H_8$ als zweizähliger Ligand *einem* Metallatom koordiniert ist, als auch im Spektrum von $1.3-C_6H_8[C_5H_5Mn(CO)_2]_2$ ¹³, worin das Dien als Brücke zwischen zwei Metallatomen fungiert, treten drei Protonenresonanzen auf. Außer den angegebenen drei Bandengruppen wurden im Spektrum der gelösten Substanz schwache Banden von ungebundenem Cyclohexadien-(1.3), Benzol und Cyclohexan beobachtet, die in Übereinstimmung mit den oben geschilderten Beobachtungen auf eine teilweise Abspaltung des olefinischen Liganden offenbar unter Disproportionierung eines Teils des abgespaltenen Cyclohexadiens hinweisen.

Die angeführten chemischen und spektroskopischen Befunde führen zu folgender Vorstellung über den Bau der dargestellten Verbindung: Die Struktur der $[Rh(CO)_2Cl]$ -Komponenten ist gegenüber dem freien Rhodiumcarbonylchlorid kaum verändert, und es ist anzunehmen, daß bei der zusätzlichen Bindung des olefinischen Liganden keine wesentliche Änderung in der Hybridisierung der Rhodium-Orbitale stattgefunden hat. In kristallisiertem $[Rh(CO)_2Cl]_2$ sind nach der Röntgenstrukturanalyse¹⁴ die Rhodiumatome unter Ausbildung intra- und intermolekularer Metall-



Metall-Bindungen oktaedrisch koordiniert (1). Die durch die $Rh(CO)_2Cl$ -Komponenten gebildeten Ebenen schließen einen Winkel von 124° ein. Bei der in organischen Lösungsmitteln gelösten Verbindung entfallen die intermolekularen Metall-Metall-

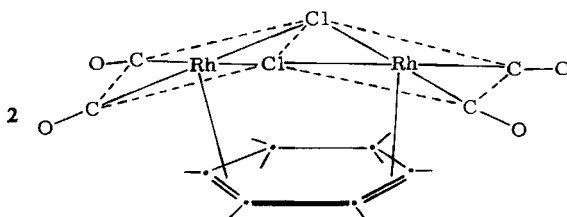
¹¹) R. Burton, L. Pratt und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1961, 594.

¹²) E. O. Fischer und W. Fröhlich, Z. Naturforsch. **15b**, 266 (1960).

¹³) E. O. Fischer und M. Herberhold in *Experientia*, Supplementum IX, Essays in Coordination Chemistry, S. 259 ff., Birkhäuser-Verlag, Basel und Stuttgart 1964.

¹⁴) L. F. Dahl, C. Martell und D. L. Wampler, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1761 (1961).

Wechselwirkungen, die Winkelung der Molekel bleibt jedoch — wie aufgrund des IR-Spektrums angenommen wird⁹⁾ — erhalten. Modellversuche zeigen, daß bei etwas geringerer Abwinkelung der Molekelhälften (etwa 140–150°) ein konjugiertes Diolefin sich an eine $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ -Molekel so anlagern läßt, daß plausible Metall-Olefin-Abstände resultieren (2).



In der skizzierten Molekel 2 weisen die Rhodiumatome die Koordinationszahl 5 auf. Ob es sich dabei, wie wahrscheinlich, um eine oktaedrische Konfiguration handelt, bei der die sechste Koordinationsstelle durch ein freies Elektronenpaar des Metallatoms besetzt ist, kann nur durch eine Röntgenstrukturanalyse entschieden werden.

Bei der Umsetzung von 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) mit Rhodiumcarbonylchlorid wurde eine analoge Verbindung — $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2\{(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_4\}$ — wie aus Cyclohexadien-(1,3) erhalten. Die chemischen und spektroskopischen Daten (s. Versuchsteil) dieses Komplexes weisen auf einen der Cyclohexadien-Verbindung 2 analogen Bau hin.

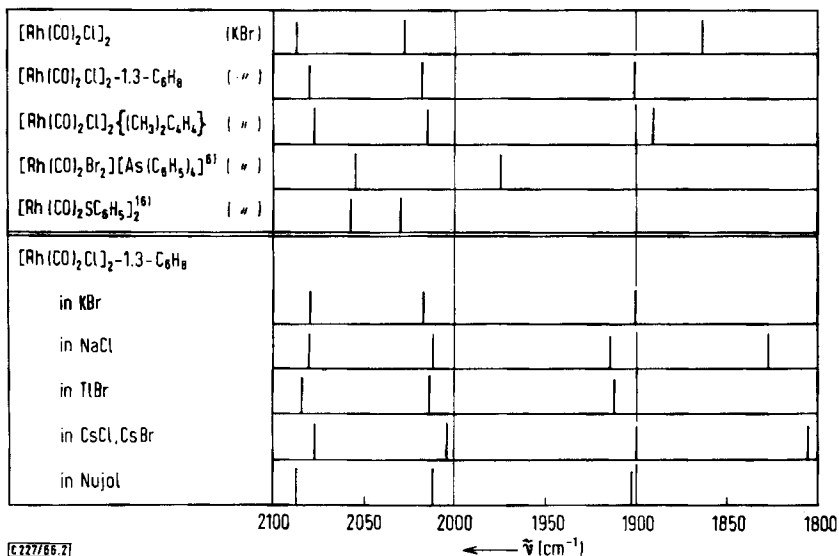
Vorliegende Untersuchung hat somit ergeben, daß die Reaktion von konjugierten Diolefinen mit Rhodiumcarbonylchlorid im Gegensatz zur Reaktion von chelatbildenden Diolefinen zu Additionskomplexen führt, in denen die CO-Liganden des Rhodiumcarbonylchlorids nicht eliminiert sind, sondern die Struktur des Rhodiumcarbonylchlorids im wesentlichen erhalten bleibt.

Bemerkungen zu den IR-Spektren von kristallisiertem Rhodiumcarbonylchlorid und seiner kristallisierten Olefinderivate

Das IR-Spektrum von Rhodiumcarbonylchlorid ist eingehend untersucht^{7,9)} und zur Strukturdiskussion herangezogen worden. Das von uns zu Vergleichszwecken aufgenommene Spektrum der Substanz in Lösung stimmte mit den Literaturangaben überein. Dagegen wurden im Spektrum der festen Substanz früher nicht diskutierte Banden im Gebiet 1800–1920/cm beobachtet. Dieser Bereich ist charakteristisch für Valenzschwingungen brückenbildender CO-Liganden. Im IR-Spektrum von an Rhodium-Metall adsorbiertem CO treten u. a. ebenfalls Absorptionen in diesem Bereich auf¹⁵⁾. Ähnliche Beobachtungen wurden von uns auch bei den oben beschriebenen Olefinderivaten $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2\text{-1,3-C}_6\text{H}_8$ und $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2\{(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_4\}$, nicht aber bei dem Mercaptoderivat des Rhodiumcarbonylchlorids $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_5)]_2$ ¹⁶⁾ gemacht (Abbild. 2).

¹⁵⁾ A. C. Jang und C. W. Garland, J. physic. Chem. **61**, 1504 (1957).

¹⁶⁾ W. Hieber und K. Heinicke, Z. Naturforsch. **16b**, 554 (1961).



Abbild. 2. C—O-Valenzschwingungsfrequenzen kristallisierter Rhodiumcarbonylchlorid-Derivv. (schwache Banden sind nicht wiedergegeben)

Die neuen Linien konnten durch eine Reaktion der Verbindungen mit dem Einbettungsmittel KBr verursacht sein. Denkbar war die Bildung anionischer Reaktionsprodukte vom Typ $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^\ominus$. Das IR-Spektrum von festem $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Br}_2][\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ weist im CO-Valenzschwingungsgebiet jedoch ganz andere Bandenlagen auf (Abbild. 2). Die beobachteten Banden mit niedriger Wellenzahl traten — z. T. verschoben — auch in anderen Einbettungsmedien auf. Auch in Nujol wurde bei dem Cyclohexadienkomplex $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ -1.3- C_6H_8 eine Bande in diesem Gebiet beobachtet. Im Spektrum des Rhodiumcarbonylchlorids trat die niedrige C—O-Frequenz in KBr ebenfalls, nicht aber in Nujol auf. Da das Cyclohexadienderivat in Nujol kaum, Rhodiumcarbonylchlorid aber merklich löslich ist, ist damit ein weiterer Hinweis gegeben, daß das Auftreten dieser Absorptionen mit dem festen Zustand der Substanzen verbunden ist. Daß es sich um keine Reaktion mit dem Einbettungsmittel oder mit Wasser handelt, wurde auch dadurch gezeigt, daß ein dünner Rhodiumcarbonylchloridfilm, der auf eine NaCl-Platte aufsublimiert war, die Bande mit niedriger Wellenzahl ebenfalls aufwies.

Es ist naheliegend, Absorptionen in diesem Bereich durch das Vorliegen von — vielleicht intermolekularen — CO-Brücken zwischen Rhodiumatomen zu deuten. Die Röntgenstruktur des Rhodiumcarbonylchlorids¹⁴⁾ liefert jedoch keinen Hinweis darauf. Eine eindeutige Erklärung für das Auftreten dieser Banden kann daher z. Z. nicht gegeben werden. Eine Umwandlung der Verbindungen während der Messungen unter Bildung höhermolekularer Gebilde mit CO-Brücken ist bei den milden Aufnahmebedingungen unwahrscheinlich. Das Fehlen der niedrigen „Brücken-CO“-Banden bei dem in Abbild. 2 mitaufgeführten Mercaptoderivat $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_5)]_2$ läßt auf

strukturelle Unterschiede zwischen der Mercaptoverbindung und Rhodiumcarbonylchlorid sowie dessen Olefinderivaten schließen. Darauf deutet auch die Tatsache hin, daß es uns nicht gelang, mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_5)]_2$ analoge Olefinderivate wie mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ zu isolieren.

Herrn Prof. Dr. F. Strassmann und Herrn Prof. Dr. R. Bock sei für Institutsmittel, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitandenstipendium (G. W.) und für eine Sachbeihilfe und Herrn F. Wolf für Hilfe bei IR-Aufnahmen gedankt.

Beschreibung der Versuche

Mikroelementaranalysen wurden durch das Mikroanalytische Laboratorium des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung (Mülheim/Ruhr) durchgeführt. Rhodium wurde röntgenfluorimetrisch bestimmt. Dazu wurden 10–15 mg der Probe mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure – wenn nötig, unter Erwärmen im Einschlußröhrchen – aufgeschlossen; die Lösung wurde mit Wasser auf genau 5 ccm aufgefüllt, in eine Flüssigkeitsküvette übergeführt und röntgenfluorimetrisch vermessen (Siemens-Kristalloflex-IV-Gerät mit Wolfram-Röhre, LiF-Kristall und Szintillationszähler); Eichkurven wurden unter Verwendung von mehrfach umkristallisiertem $[\text{Rh}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ angefertigt und waren bis zu einem Gehalt von 20 mg Rh/5 ccm linear. – Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Cyclohexan bestimmt. – Alle Umsetzungen erfolgten in einer Atmosphäre von getrocknetem und nachgereinigtem Stickstoff.

Ausgangsstoffe: Als Rhodium (III)-chlorid-Hydrat wurde ein Produkt $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit etwa 38% Rh (Degussa) verwendet. Rhodiumcarbonylchlorid, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, wurde nach Hieber und Lagally¹⁷⁾ dargestellt und durch Sublimation gereinigt. Die Verbindung wurde mit guter Ausbeute (60–70%) auch durch Einleiten von CO-Gas in eine auf 40° erwärmte methanolische Lösung von $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Cyclohexadien-(1.3) wurde nach Literaturangaben^{18,19)} dargestellt. 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) wurde von der Fa. Fluka bezogen; Cyclooctadien-(1.5) und Norbornadien wurden freundlicherweise von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt. Die zu Vergleichszwecken dargestellten bekannten Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften isoliert. $[\text{Rh}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ ¹⁾ wird in mäßiger Ausbeute auch aus einer wäßrig-äthanolischen Na_3RhCl_6 -Lösung und Cyclooctadien-(1.5) bei 80° erhalten.

μ-Dichloro-π-cyclohexadien-(1.3)-dirhodium(I)-tetracarbonyl, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2 \cdot 1.3\text{-C}_6\text{H}_8$: 1 mMol (0.4 g) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ und 5–7 mMol (0.6–0.7 ccm) Cyclohexadien-(1.3) in 30 ccm Petroläther (50–75°) wurden 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. wurde der braungelbe Rückstand aus Methylenchlorid/Petroläther (40°) (2:5) umkristallisiert; gelbbraune Nadeln, Schmp. 92° (Zers.); Ausb. 0.22 g (47%).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Rh}_2$ (468.9) Ber. C 25.62 H 1.72 Cl 15.12 Rh 43.89
Gef. C 25.6 H 2.0 Cl 15.2 Rh 44.2
Mol.-Gew. 475 (s. Abbild. 1)

Cyclohexadien-(1.3) und $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ reagierten in Petroläther bereits bei 30° zu einem hellgelben Produkt, das sich jedoch an der Luft momentan unter Abspaltung von Cyclohexadien und Rückbildung von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ rot färbte.

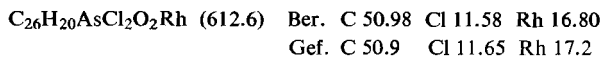
¹⁷⁾ W. Hieber und H. Lagally, Z. anorg. allg. Chem. **251**, 96 (1943).

¹⁸⁾ K. Ziegler und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **551**, 80 (1942).

¹⁹⁾ H. J. Dauben jr. und L. L. McCoy, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4863 (1959).

Die Verbindung ist sehr gut in Chloroform, gut in Benzol und wenig in Petroläther löslich. Sie ist in festem Zustand bei Raumtemperatur unter Stickstoff ziemlich beständig, zersetzt sich aber langsam in Lösung. Die versuchte Sublimation bei $40^{\circ}/10^{-3}$ Torr ergab unter Abspaltung von Cyclohexadien-(1.3) als Sublimat das Ausgangsprodukt $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$. Der Komplex ist nicht ohne Zersetzung an einer Al_2O_3 -Säule chromatographierbar.

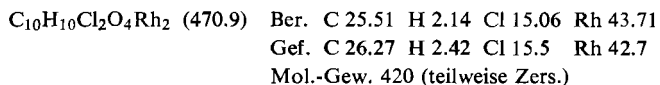
Umsetzung des Komplexes mit Salzsäure oder NaCl-Lösung: Beim Behandeln der festen Verbindung mit konz. Salzsäure oder der gelösten Verbindung in Methylchlorid mit Chlorwasserstoff-Gas oder auch von Acetonlösungen des Komplexes mit Natriumchlorid wurden rote Lösungen von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{\ominus}$ erhalten, aus denen mit Tetraphenylarsoniumchlorid schwerlösliches, gelbliches $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2][\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^{6)}$ ausfiel. Schmp. $185-190^{\circ}$ (Zers.).



Umsetzung mit Cyclooctadien-(1.5): Der Komplex wurde mit überschüssigem Cyclooctadien-(1.5) in Petroläther 1 Stde. auf 50° erhitzt; nach Aufarbeiten der Lösung wurde der Cyclooctadienkomplex $[\text{Rh}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ isoliert; Ausb. 90% — Die Abspaltung von Cyclohexadien-(1.3) bei der entsprechenden Reaktion mit Norbornadien wurde gaschromatographisch nachgewiesen (25 m Golaysäule, Polyphenyläther, 120°).

Umsetzung mit Triphenylphosphin: Gesättigte Lösungen des Cyclohexadienkomplexes und Triphenylphosphin in Petroläther ($50-75^{\circ}$) wurden bei Raumtemperatur zusammengegeben. Das ausfallende gelbe Produkt wurde abfiltriert und nach Umkristallisieren aus Chloroform/Petroläther als $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2^{7,8)}$ (Zers. 193°) identifiziert.

μ -Dichloro- π -[2.3-dimethyl-butadien-(1.3)]-dirhodium(1)-tetracarbonyl, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2\{(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_4\}$: Darstellung analog wie die 1.3- C_6H_8 -Verbindung; rotbraune Nadeln aus Petroläther/ CH_2Cl_2 (10:1); Schmp. $107-108^{\circ}$ (Zers.); Ausb. 36%.



Die Verbindung ist gut löslich in Chloroform, in Petroläther aber noch schlechter als der Cyclohexadienkomplex. Die Lösungen zersetzen sich bei Raumtemperatur langsam unter Ausscheidung eines braunen Niederschlages; in Äther erfolgt augenblickliche Zersetzung. Die Substanz ist auch im festen Zustand gegen Luftsauerstoff empfindlicher als das Cyclohexadienderivat. Bei $40^{\circ}/10^{-3}$ Torr wurde als Sublimat lediglich $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ erhalten.

IR-Spektren

Zur Aufnahme diente ein Leitz-Doppelstrahlgerät mit NaCl- oder CsBr-Prismen bzw. mit Gitter (für das Gebiet um $2000/\text{cm}$). Die Verbindungen wurden in Form von KBr-Preßlingen (2–5 mg Substanz pro 700 mg KBr oder Mikropreßlinge mit etwa $50 \mu\text{g}/20 \text{ mg KBr}$), in Einzelfällen in Form anderer Preßlinge (s. u.), als Nujol-Mulls oder in Lösung vermessen. Die relativen Intensitäten sind geschätzt: ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, ww = sehr schwach, b = breit, sh = Schulter.

$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2\text{-1.3-C}_6\text{H}_8$ (in KBr): 3045 (m), 3027 (w, sh), 2940 (m), 2880 (m), 2850 (m), 2080 (ss), 2018 (ss), 1915 (sh), 1900 (ss), 1867 (sh), 1466 (m), 1447 (w), 1433 (m), 1426 (m, sh), 1396 (w), 1336 (m), 1236 (w), 1178 (m), 1137 (m), 1077 (w), 1022 (w), 1006 (m), 958 (w), 878 (w), 843 (m), 602 (m), 478 (m), 427 (ww), 395 (w, sh), 382 (m), 353/ cm (w).

$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2\{(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_4\}$ (in KBr): 3035 (w), 2975 (m), 2912 (m), 2077 (s), 2014 (ss), 1891 (s), 1465 (m), 1432 (m), 1382 (m), 1025 (m), 1003 (w, sh), 968 (ww), 614 (m), 517 (w), 485 (m), 446 (m), 397 (w, br), 326/ cm (ww).

Gebiet zwischen 2100 und 1800/cm; CCl₄-Lösung (Aufnahme mit Gitter):

[Rh(CO)₂Cl]₂ (vgl. I. c. 15¹⁾) 2110 (s), 2094 (ss), 2081 (m, sh), 2040 (ss), 2006/cm (w).

[Rh(CO)₂Cl]₂-1.3-C₆H₈ 2087 (s), 2051 (w), 2032 (w), 2018/cm (s).

[Rh(CO)₂Cl]₂{(CH₃)₂C₄H₄} 2087 (s), 2053 (m), 2022 (s), 1897/cm (m).

Im Spektrum von [Rh(CO)₂Cl]₂ in KBr trat eine Bande bei 3450/cm (m) auf, die auf geringfügige Hydrolyse der Substanz bei der Präparation unter Ausbildung von OH-Bindungen hindeutet.

[Rh(CO)₂Cl]₂; Gebiet zwischen 2100 und 1800/cm (Aufnahme mit NaCl-Prisma):

1. CCl ₄ -Lösung (vgl. I. c. 9 ¹⁾)	2093 (s)	2038 (s)	1997 (m)	
2. in KBr (vgl. I. c. 7 ¹⁾)	2087 (s)	2028 (s)		1863 (s)
3. Sublimiert auf KBr-Scheibe	2085 (s)	2020 (s)		1862 (s)
4. Lösungsrückstand auf KBr-Scheibe	2087 (s)	2025 (s)		1862 (m)
5. in Nujol	2085 (s)	2036 (s)	2007 (m, sh)	
6. in CsCl	2088 (s)	2016 (s)		1806 (s)

[Rh(CO)₂Cl]₂-1.3-C₆H₈; Gebiet zwischen 2100 und 1800/cm (Aufnahme mit NaCl-Prisma):

1. CCl ₄ - oder Cyclohexan- Lösung	2080 (s)	2049 (s)	2035 (m, sh)	2018 (ss)
2. Dimethylformamidlösung	2076 (s)			2000 (s)
3. in KBr	2080 (ss)	2018 (ss)	1915 (sh)	1900 (ss)
	1867 (sh)			
4. in NaCl	2081 (s)	2013 (s)	1914 (s)	1900 (m, sh)
	1823 (s)			
5. in TlBr	2084 (s)	2015 (s)	1912 (s)	1810 (w)
6. in CsCl	2078 (s)	2006 (s)	1916 (s)	1900 (m, sh)
	1806 (ss)			
7. in Nujol	2088 (s)	2013 (s)	1902 (s)	1812 (ww)

KMR-Spektren

Die Spektren wurden mit einem Varian-60-Spektrometer an etwa 10-proz. Lösungen der Verbindungen aufgenommen. Die freien Olefine wurden in CCl₄-Lösung (20 Vol.-%) gemessen. Als innerer Standard wurde Tetramethylsilan zugegeben. Die Bandenpositionen sind als τ -Werte angegeben. Die Zahlen in Klammern bedeuten die durch Integration erhaltenen relativen Bandenintensitäten.

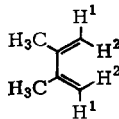
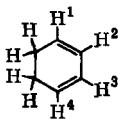
Cyclohexadien-(1.3) (in CCl₄): 4.22 (4), olefinische Protonen; 7.88 (4), aliphatische Protonen, nicht aufgelöste schmale Banden (vgl. I. c. 20, 11¹⁾).

2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) (in CCl₄): 4.90 (2) u. 5.00 (2), olefinische Protonen; 8.07 (6), Methylprotonen (vgl. I. c. 21¹⁾).

²⁰⁾ J. S. Waugh und R. W. Fessenden, J. Amer. chem. Soc. **79**, 846 (1957).

²¹⁾ D. F. Koster und A. Danti, J. physic. Chem. **69**, 486 (1965).

$[Rh(CO)_2Cl]_2 \cdot 1.3-C_6H_8$ (in $CHCl_3$): 4.65 (2), Doppeldublett mit Komponenten bei 4.60, 4.64, 4.68 und 4.72, H^2 und H^3 , Aufspaltung gegenseitig sowie durch H^1 und H^4 ; 5.94 (2), nicht aufgelöstes Multiplett, H^1 und H^4 , Aufspaltung durch H^2 und H^3 sowie durch die benachbarten Methylenprotonen; 8.80 (4), nicht aufgelöstes Multiplett, Methylenprotonen, Aufspaltung durch H^1 bzw. H^4 und gegenseitig.



$[Rh(CO)_2Cl]_2 \{(CH_3)_2C_4H_4\}$ (in $CDCl_3$): 7.44 (2), Multiplett, H^1 -Protonen, Aufspaltung durch H^2 ; 7.78 (6), Singulett, Methylprotonen; 8.87 (2), Dublett ($J = 3.5$ Hz), H^2 -Protonen, Aufspaltung durch H^1 .

[227/66]