

Günter Winkhaus und Hellmut Singer

Rhodium(I)-Komplexe mit Mono- und Diolefinen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz
(Eingegangen am 20. Mai 1966)



Diolefinkomplexe $[\text{Rh}(\text{Diolefin})\text{Cl}]_2$ (Diolefin = Cyclohexadien-(1,3), Hexadien-(1,5), 2,5-Dimethyl-hexadien-(1,5)) und Monoolefinverbindungen $[\text{Rh}(\text{Olefin})_2\text{Cl}]_2$ (Olefin = Cycloocten, Cyclohepten und Norbornen) wurden aus den Kohlenwasserstoffen und $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in wäßrigem Äthanol erhalten und spektroskopisch charakterisiert. — Die Abhängigkeit der Beständigkeit obiger Rhodiumkomplextypen von der Art des olefinischen Liganden wurde aufgezeigt und eine Parallele zu der Stabilität bekannter Silberkomplexe gefunden.



Als erster Rhodium-Olefinkomplex des Typs $[\text{Rh}(\text{Diolefin})\text{Cl}]_2$ wurde 1957 von *Chatt* und *Venanzi* die bemerkenswert stabile Cyclooctadien-(1,5)-Verbindung $[\text{Rh}(\text{1,5-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ erhalten¹⁾. In den planaren, dimeren Molekeln dieses Komplexes, dessen Röntgenstruktur bekannt ist²⁾, liegen Cl-Brücken zwischen den Metallatomen vor. In der Folgezeit wurden analoge, aber weniger stabile Verbindungen mit Dicyclopentadien¹⁾, Norbornadien³⁾, Cyclooctatetraen^{1,3,4)}, 4-Vinyl-cyclohexen-(1)⁵⁾ und Hexadien-(1,5)⁶⁾ erhalten. Diolefinkomplexe dieses Typs mit konjugierten Diolefinen sind bisher nicht beschrieben. Von Monoolefinkomplexen des Typs $[\text{Rh}(\text{Olefin})_2\text{Cl}]_2$ sind die Äthylenkomplexe $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ ⁷⁾ und $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_2\text{F}_4)\text{Cl}]_2$ ^{7a)} bekannt; eine Propenverbindung⁷⁾ und eine Cyclooctenverbindung wurden erwähnt^{7b)}.

Uns interessierte die Darstellbarkeit analoger Rhodiumkomplexe mit konjugierten Diolefinen sowie ein Stabilitätsvergleich mit den Komplexen nichtkonjugierter Diolefine. Die neu isolierten Verbindungen wurden durch direkte Umsetzung von Rhodium(III)-chlorid-Hydrat, $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, mit den Olefinen in wäßrigem Äthanol bei Raumtemperatur dargestellt.

Die Cyclohexadien-(1,3)-Verbindung $[\text{Rh}(\text{1,3-C}_6\text{H}_8)\text{Cl}]_2$ (**1**) fällt aus einem Gemisch von $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und dem Dien in wäßrigem Methanol bei Raumtemperatur bereits nach einigen Stunden — in wäßrigem Äthanol etwas langsamer — in Form gelber Nadeln aus, während die Bildung des entsprechenden Cyclooctadien-(1,5)-Komplexes

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

²⁾ *J. A. Ibers* und *R. G. Snyder*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 495 (1962); *Acta crystallogr. (Copenhagen)* **15**, 923 (1962).

³⁾ *E. W. Abel*, *M. A. Bennett* und *G. Wilkinson*, *J. chem. Soc. [London]* **1959**, 3178.

⁴⁾ Das Tetraen ist wie ein Diolefin mit nur zwei (isolierten) Doppelbindungen koordiniert. Komplexe mit Cyclooctatetraen-Addukten wurden ebenfalls erhalten³⁾.

⁵⁾ *J. F. Young*, *R. D. Gillard* und *G. Wilkinson*, *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 5176.

⁶⁾ *R. Cramer*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 217 (1964).

⁷⁾ *R. Cramer*, *Inorg. Chem. [Washington]* **1**, 722 (1962).

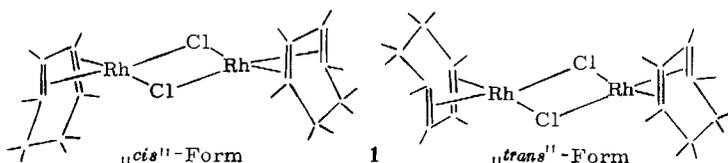
^{7a)} *R. Cramer* und *J. W. Parshall*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1392 (1965).

^{7b)} *L. Porri*, *A. Lionetti*, *G. Allegra* und *A. Immirzi*, *Chem. Commun.* **1965**, 336.

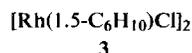
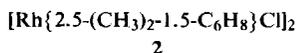
unter gleichen Bedingungen einige Monate erfordert. **1** ist im Gegensatz zu der Cyclooctadien-Verbindung und anderen Rhodiumkomplexen mit nicht-konjugierten Diolefinen luftempfindlich und färbt sich bei Raumtemperatur an der Luft in kurzer Zeit dunkelbraun. Unter Stickstoff ist die Substanz einige Wochen haltbar. **1** ist auch thermisch weniger stabil als der Cyclooctadienkomplex: Zers.-P. 115–120°, $[\text{Rh}(\text{1.5-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2 > 235^\circ$. **1** tauscht den olefinischen Liganden leicht in nicht umkehrbarer Reaktion gegen Cyclooctadien-(1.5) unter Bildung von $[\text{Rh}(\text{1.5-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ aus.

Das IR-Spektrum von **1** ist den Spektren bekannter Cyclohexadien-Metallkomplexe ähnlich (Einzelheiten s. Versuchsteil). Die zweizählige Bindung des olefinischen Liganden zeigt sich im Fehlen einer Absorption um 1600–1700/cm und im Auftreten einer Valenzschwingungsbande der koordinierten C=C-Gruppen bei 1460–1470/cm. Auch das ^1H -KMR-Spektrum (s. Versuchsteil) ist den Spektren bekannter Cyclohexadien-Metallkomplexe ähnlich und weist auf eine analoge Bindung des Olefins in **1** wie in letzteren Komplexen hin. Eine Isomerisierung des Olefins oder eine allylartige Bindung sind durch das Spektrum auszuschließen. Auffällig ist die starke Aufspaltung der Signale der Methylenprotonen ($\tau = 8.34$ und 9.52 in Chloroform). Eine ähnliche Aufspaltung findet sich bei den bekannten Metall-Cyclohexadienkomplexen nur im Spektrum von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co-1.3-C}_6\text{H}_8$ ⁸⁾ sowie eine analoge Aufspaltung der Resonanz der aliphatischen Fluoratome im Spektrum von $\text{1.3-C}_6\text{F}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ ⁹⁾. Aufgrund einer Röntgenstrukturanalyse¹⁰⁾ wird für letztere Verbindung eine abgewinkelte Konfiguration des olefinischen Liganden und eine Metall-Olefin-Bindung über eine π - und zwei σ -Bindungen angenommen. Ob eine derartige Bindung des $\text{1.3-C}_6\text{H}_8$ -Liganden auch in **1** vorliegt, kann anhand des IR- und KMR-Spektrums nicht entschieden werden.

Mögliche Formen der Molekel zeigt das Formelbild **1**.



Die 2,5-Dimethyl-hexadien-(1.5)-Verbindung **2**^{10a)} bildet sich ebenfalls bei Raumtemperatur, ist im Gegensatz zu **1** einige Stunden an der Luft haltbar und auch thermisch stabiler als **1**. Die IR-C=C-Valenzschwingung des gebundenen Olefins tritt bei 1510/cm auf.



$2.5-(\text{CH}_3)_2\text{-1.5-C}_6\text{H}_8 = 2.5\text{-Dimethyl-hexadien-(1.5)}$

$1.5\text{-C}_6\text{H}_{10} = \text{Hexadien-(1.5)}$

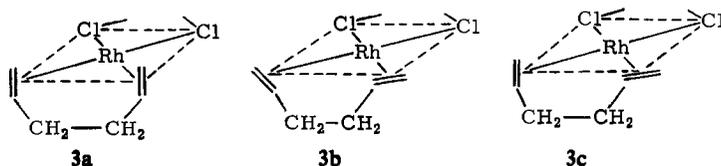
⁸⁾ R. B. King, F. G. A. Stone und P. M. Treichel, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3593 (1961).

⁹⁾ H. H. Hoehn, L. Pratt, K. F. Watterson und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **1961**, 2738.

¹⁰⁾ R. Mason und M. R. Churchill, Proc. chem. Soc. [London] **1964**, 226.

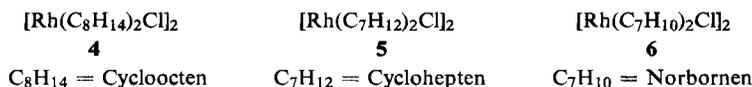
^{10a)} Zugefügt bei d. Korr. (11. 10. 66): Über einen auf anderem Wege erhaltenen Komplex dieser Zusammensetzung wurde ohne nähere Daten inzwischen auch von J. Powell und B. L. Shaw, Chem. Commun. **1966**, 236, berichtet.

Der auf anderem Wege bereits früher isolierte⁶⁾ Rhodiumkomplex **3** des nichtsubstituierten *Hexadiens*-(1.5) entsteht auch bei Raumtemperatur und ist an der Luft beständiger als **1**, aber weniger stabil als $[\text{Rh}(\text{1.5-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ ¹⁾. Die C=C-Schwingungsfrequenz des gebundenen Olefins tritt im IR-Spektrum von **3** (vgl. l. c.⁶⁾) bei 1494/cm auf und weist damit eine starke Verschiebung gegenüber der C=C-Frequenz des freien Olefins (1637/cm) auf, was auf eine recht starke Metall-Olefin-Bindung hindeutet. Im KMR-Spektrum von **3** treten bei ähnlichen τ -Werten 4 Bandengruppen wie im bekannten Spektrum von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{1.5-C}_6\text{H}_{10})$ ⁶⁾ auf. Hexadien-(1.5) kann die Doppelbindungen verhältnismäßig frei einstellen. Aus Kalottenmodellen ergaben sich die drei im Formelbild skizzierten möglichen Formen für **3**, von denen die Form **3a** am wahrscheinlichsten ist und bzgl. der Orientierung des olefinischen Liganden auch für die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{1.5-C}_6\text{H}_{10})$ ⁶⁾ angenommen wird.



Mit Pentadien-(1.3), 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3), Isopren und Cycloheptatrien wurden unter analogen Bedingungen wie oben keine Verbindungen isoliert.

Die Monoolefinkomplexe $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Cl}]_2$ (**4**) (mit Cycloocten), $[\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_{12})_2\text{Cl}]_2$ (**5**) (mit Cyclohepten) und $[\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_{10})_2\text{Cl}]_2$ (**6**) (mit Norbornen) bilden sich unter den angewandten Versuchsbedingungen bei Raumtemperatur langsamer als die dargestellten Diolefinverbindungen. Die kristallisierten Substanzen sind bei Raumtemperatur unter Stickstoff einige Wochen stabil, zersetzen sich aber im Gegensatz zu den Diolefinkomplexen in organischen Lösungsmitteln schnell.



Aufgrund der geringen Verschiebung der C=C-Valenzbanden im IR-Spektrum dieser Komplexe gegenüber den Banden der freien Olefine (**4**: 1650 \rightarrow ca. 1555/cm, $\Delta = 95/\text{cm}$; **5**: 1650 \rightarrow ca. 1560/cm, $\Delta = 90/\text{cm}$) ist auf eine relativ schwache Metall-Olefin-Bindung zu schließen. Zum Vergleich seien die entsprechenden Verschiebungen für die Mangankomplexe $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{C}_8\text{H}_{14}]$ ¹¹⁾ (1655 \rightarrow 1484/cm, $\Delta = 171/\text{cm}$) und $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{C}_7\text{H}_{12}]$ ¹¹⁾ (1653 \rightarrow 1493/cm, $\Delta = 160/\text{cm}$) angeführt. In letzteren Komplexen stabilisieren die CO-Gruppen die Metall-Olefin-Bindung infolge ihrer gegenüber den Cl-Liganden in den Rhodiumkomplexen stärkeren Fähigkeit, Elektronen vom Metallatom in antibindende Orbitale aufzunehmen. Auch die nur geringfügige Veränderung der übrigen Teile der IR-Spektren der dargestellten Monoolefinkomplexe gegenüber den Spektren der freien Olefine deutet auf eine nur schwache Bindung der olefinischen Liganden in den Rhodium-Verbindungen hin. Die KMR-Spektren lieferten infolge der Zersetzlichkeit der Komplexe in Lösung keine eindeuti-

¹¹⁾ E. O. Fischer und M. Herberhold in: *Experientia Suppl.* IX, „Essays in Coordination Chemistry“, S. 259, Birkhäuser-Verlag, Basel und Stuttgart 1964.

gen Aussagen. Lediglich im Spektrum von **5** in DMS- d_6 konnte neben den Resonanzen des freien Olefins eine Bande bei $\tau = 4.86$ den olefinischen Protonen des gebundenen Cycloheptens zugeordnet werden.

Keine isolierbaren Metallkomplexe wurden mit Cyclopenten, Cyclohexen, *cis*-Dichloräthylen, Tetrachloräthylen, Penten-(1), 1-Chlor-2-methyl-propen-(1), Camphen, Acrylsäure-äthylester und Crotonsäure-äthylester erhalten.

In der Tab. sind zum Vergleich die Stabilitätsdaten der dargestellten und bekannter Rhodiumolefinkomplexe sowie von Silberkomplexen¹²⁾ der entsprechenden Olefine zusammengestellt. Als qualitatives Maß für die Beständigkeit der Rhodiumverbindungen wurden dabei ihre Darstellbarkeit und ihr Verhalten an Luft und in Lösung herangezogen, und die relative Festigkeit der Metall-Olefin-Bindung wurde durch die Erniedrigung der C=C-Valenzschwingungsfrequenzen in den Komplexen im Vergleich zu den freien Kohlenwasserstoffen charakterisiert.

Stabilität von Rhodium- und Silber-Olefinkomplexen

Olefin	Komplex	Zers.	Fest- substanz an Luft	in Lösung	$\Delta\nu(\text{C}=\text{C})^a)$	Ag- Komplexe $K^b)$
Cyclooctadien-(1.5)	$[\text{Rh}(\text{1.5-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2^d)$	$> 235^\circ$	sehr stabil	stabil	> 180	75
Norbornadien	$[\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Cl}]_2^d)$	$> 170^\circ$	stabil	stabil	150	33.7
Hexadien-(1.5)	$[\text{Rh}(\text{1.5-C}_6\text{H}_{10})\text{Cl}]_2^d)$ (3)	$> 140^\circ$	stabil	mäßig stabil	143	28.8
2.5-Dimethyl- hexadien-(1.5)	$[\text{Rh}\{2.5\text{-(CH}_3)_2\text{-1.5-C}_6\text{H}_8\}]_2$ (2)	$> 160^\circ$	stabil	mäßig stabil	136	13.3
4-Vinyl-cyclohexen	$[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2^d)$	$> 145^\circ$				11.2
Cyclohexadien-(1.3)	$[\text{Rh}(\text{1.3-C}_6\text{H}_8)\text{Cl}]_2$ (1)	$> 115^\circ$	unbe- ständig	unbe- ständig		8.9
Cycloheptatrien	—c)					7.6
Pentadien-(1.3)	—c)					3.5
Cyclooctadien-(1.3)	—d)					3.2
Isopren	—c)					3.1
2.3-Dimethyl- butadien-(1.3)	—c)e)					1.9
Norbornen	$[\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_{10})_2\text{Cl}]_2$ (6)	$> 140^\circ$	stabil	unbe- ständig	134	62
Äthylen	$[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2^f)$	$> 115^\circ$	stabil	unbe- ständig		22.3
Cycloocten	$[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})\text{Cl}]_2$ (4) ^{7b)}	$> 150^\circ$	mäßig stabil	unbe- ständig	ca. 95	14.4
Cyclohepten	$[\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_{12})_2\text{Cl}]_2$ (5)	$> 115^\circ$	mäßig stabil	unbe- ständig	ca. 90	12.8
Propen	Komplex erwähnt ⁷⁾					9.1
Cyclopenten	? c)					7.3
Penten-(1)	—c)					4.9
Cyclohexen	—c)					3.6
Camphen	—c)					3.1

a) Differenz der Wellenzahlen der C=C-Valenzschwingungen in den Komplexen und in den ungebundenen Olefinen.

b) Stabilitätskonstanten K der Silberverbindungen¹²⁾.

c) Vorliegende Arbeit.

d) 1,3-C₈H₁₂ isomerisiert und ergibt den Rh-Komplex von 1,5-C₈H₁₂ (R. E. Rinehart und G. S. Lesky, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2516 (1964)).

e) Durch Ligandenaustausch wurde eine Verbindung der annähernden Zusammensetzung $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{Cl}]_2$ aus $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ und C₆H₁₀ erhalten (G. Winkhaus, unveröffentlicht).

12) M. A. Muhs und F. T. Weiss, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4697 (1962).

Aus der Tabelle geht deutlich eine Parallelität in der Beständigkeit der Rhodium- und Silberkomplexe entsprechender Olefine hervor. Es läßt sich ferner ersehen, daß Rhodiumkomplexe des untersuchten Typs mit chelatbildenden, nicht-konjugierten Diolefinen stabiler als Komplexe mit konjugierten Diolefinen sind. Daraus erklärt sich auch, daß aus $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ mit nicht-konjugierten Diolefinen obige Substitutionskomplexe $[\text{Rh}(\text{Diolefin})\text{Cl}]_2$, mit konjugierten Diolefinen aber Additionsverbindungen $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ -Diolefin¹³⁾ gebildet werden.

Monoolefinderivate des Typs $[\text{Rh}(\text{Olefin})_2\text{Cl}]_2$ sind in Lösung durchweg instabil. Mit den cyclischen Monoolefinen Cycloocten und Cyclohepten wurden Rhodiumverbindungen (4 und 5) erhalten. Auch mit Cyclopenten fand eine Umsetzung statt (s. Versuchsteil). Dagegen wurde mit Cyclohexen keine Reaktion beobachtet. Diese Sonderstellung des Cyclohexens ist aus zahlreichen Reaktionen bekannt: Verbindungen des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{Olefin})]$ z. B. konnten mit Cyclopenten, Cyclohepten und Cycloocten, nicht aber mit Cyclohexen isoliert werden¹¹⁾. Auch bei den Ag-Cycloolefinkomplexen weisen die Stabilitätskonstanten für Cyclohexen ein Minimum auf¹²⁾ (vgl. Tab.). Die Sonderstellung des Cyclohexens beruht nach Ansicht verschiedener Autoren auf der Spannungsfreiheit des Cyclohexen-Rings^{11,14)}. Es ist aber anzunehmen, daß — auch im Falle der Rhodiumkomplexe — daneben sterische Effekte eine Rolle spielen¹²⁾. Kalottenmodelle machen deutlich, daß z. B. bei Cyclohepten und Cycloocten infolge ihres gewinkelten Baues die Bindung eines Metallatoms an die Doppelbindung sterisch nicht behindert ist, während in der Cyclohexen-Molekel die Doppelbindung durch „axiale“ Protonen stärker abgeschirmt ist.

Wir danken Herrn Prof. Dr. F. Strassmann und Herrn Prof. Dr. R. Bock für Institutsmittel, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe und der Stiftung Volkswagenwerk für ein Stipendium (H. S.).

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Angaben über die Durchführung der Versuche s. vorstehende Arbeit¹³⁾. Als Rhodium(III)-chlorid-Hydrat wurde ein Produkt $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ der Fa. Degussa mit ca. 38% Rh verwendet.

μ -Dichloro-bis[π -cyclohexadien-(1.3)]-dirhodium(1), $[\text{Rh}(1.3\text{-C}_6\text{H}_8)\text{Cl}]_2$ (1): 340 mg $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und 0.6 ccm Cyclohexadien-(1.3) wurden in 6 ccm Methanol/Wasser (5:1) 4 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Die ausgeschiedenen gelben Nadeln kamen aus Petroläther (40°)/Methylenchlorid (6:1) mit Schmp. 115–120° (Zers.); Ausb. 114 mg (37%).

($\text{C}_6\text{H}_8\text{ClRh}$)₂ (437.0) Ber. C 32.98 H 3.69 Cl 16.23 Rh 47.10

Gef. C 33.03 H 3.77 Cl 16.38 Rh 46.6

Mol.-Gew. 420 (kryoskop. in Bromoform)

In Äthanol/Wasser bildet sich 1 etwas langsamer; ohne Wasserzusatz findet keine Umsetzung statt. 1 wurde auch aus $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ ⁷⁾ und Cyclohexadien-(1.3) in Petroläther bei 60° erhalten; Ausb. 40%.

¹³⁾ G. Winkhaus und H. Singer, Chem. Ber. 99, 3593 (1966), vorstehend.

¹⁴⁾ K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Martin, K. Nagel und J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 589, 91 (1954).

Umsetzung von **1** mit Cyclooctadien-(1.5): **1** wurde in Petroläther 1 Stde. mit überschüss. Cyclooctadien-(1.5) erhitzt. Nach Aufarbeiten wurde der Komplex $[Rh(1.5-C_8H_{12})Cl]_2$ (1) isoliert.

μ -Dichloro-bis[π -2.5-dimethyl-hexadien-(1.5)]-dirhodium(I), $[Rh\{2.5-(CH_3)_2-1.5-C_6H_8\}Cl]_2$ (2): 250 mg $RhCl_3 \cdot xH_2O$ wurden in 4 ccm Äthanol/Wasser (5 : 1) bei Raumtemperatur mit 0.4 ccm 2.5-Dimethyl-hexadien-(1.5) 24 Stdn. aufbewahrt; das ausfallende Produkt gab aus Methylenchlorid/Petroläther (40°) (1 : 3) hellgelbe Nadeln, Schmp. 166–168° (Zers.); Ausb. 45%.

$(C_8H_{14}ClRh)_2$ (597.1) Ber. C 38.66 H 5.67 Cl 14.26 Rh 41.40

Gef. C 38.57 H 5.71 Cl 14.84 Rh 40.9

μ -Dichloro-bis[π -hexadien-(1.5)]-dirhodium(I), $[Rh(1.5-C_6H_{10})Cl]_2$ (3): Darstellung analog 2; gelbbraune Nadeln, Schmp. 116–118°; Ausb. 47%.

$(C_6H_{10}ClRh)_2$ (441.0) Ber. C 32.68 H 4.57 Cl 16.08

Gef. C 32.81 H 4.65 Cl 15.93 Mol.-Gew. 430 (kryoskop. in Benzol)

Die Monoolefinkomplexe 4–6 wurden analog **2** dargestellt:

μ -Dichloro-tetrakis(π -cycloocten)-dirhodium(I), $[Rh(C_8H_{14})_2Cl]_2$ (4): Bildung bei Raumtemperatur nach einigen Tagen, schneller bei 35°; gelbe Rhomben aus Methylenchlorid/Petroläther (1 : 1); Zers.-P. > 150°.

$(C_{16}H_{28}ClRh)_2$ (717.5) Ber. C 53.57 H 7.87 Rh 28.68 Gef. C 53.22 H 7.83 Rh 29.7

Mol.-Gew. 650 (osmometr. in $CHCl_3$ bei 25°)

μ -Dichloro-tetrakis(π -cyclohepten)-dirhodium(I) $[Rh(C_7H_{12})_2Cl]_2$ (5): Gelbbraune Nadeln, nicht ohne Zers. umkristallisierbar; Zers.-P. 115–118°.

$(C_{14}H_{24}ClRh)_2$ (661.4) Ber. C 50.85 H 7.31 Cl 10.72

Rohprodukt: Gef. C 48.9 H 7.1 Cl 10.6

μ -Dichloro-tetrakis(π -norbornen)-dirhodium(I), $[Rh(C_7H_{10})_2Cl]_2$ (6): Gelbbraun; nicht ohne Zers. umkristallisierbar; Zers.-P. 140–145°.

$(C_{14}H_{20}ClRh)_2$ (653.3) Ber. C 51.47 H 6.17 Rh 31.50

Rohprodukt Gef. C 49.6 H 6.1 Rh 30.0

Unter analogen Bedingungen wie bei **2** wurden auch andere Olefine umgesetzt. Dabei wurde die Versuchsdauer z. T. auf mehrere Tage ausgedehnt. Sofern sich kein Niederschlag bei Raumtemperatur ausschied, wurde einige Zeit auf 35 und dann bis auf 70° erwärmt. Leichtflüchtige Olefine wurden in kleinen Bombenrohren umgesetzt. In fast allen Fällen hellten sich die anfangs dunkelroten Lösungen nach einiger Zeit stark auf. Hier nicht beschriebene Absorptionsmessungen haben inzwischen gezeigt, daß die Aufhellung teilweise — aber nicht ausschließlich — auf eine Solvatisierung von Rhodium(III)-chlorid in der Alkohol-Wassermischung zurückzuführen ist.

Folgende Beobachtungen wurden gemacht:

Mit Pentadien-(1.3): keine Reaktion; 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3): keine Reaktion, Abscheidung von metallischem Rh ab 70°; Isopren: keine Reaktion; Cycloheptatrien: keine Reaktion, Rh-Abscheidung ab 35°; Cyclopenten: Nach kurzer Zeit fiel bei Raumtemperatur ein in Methylenchlorid unlösliches, offenbar polymeres Produkt aus, das nicht näher untersucht wurde; Cyclohexen: bei Raumtemperatur keine Reaktion, ab 50° Abscheidung von metallischem Rh; cis-Dichloräthylen und Tetrachloräthylen: keine Reaktion, Rh-Abscheidung ab 50°; Penten-(1): keine Reaktion, Rh-Abscheidung ab 35°; 1-Chlor-2-methyl-propen und Camphen: keine Reaktion; Acrylsäure-äthylester: ab 50° Rh-Spiegel; Crotonsäure-äthylester: keine Reaktion.

Fast alle Reaktionslösungen wurden in Parallelversuchen in einer Apparatur, die sich an eine Versuchsanordnung von *Strohmeier*¹⁵⁾ anlehnte, bei Raumtemperatur mit UV-Licht (Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 81, Quarzlampengesellschaft Hanau) bestrahlt. In keinem Falle trat die gewünschte Reaktion ein. Der Acrylsäure-äthylester polymerisierte unter diesen Bedingungen.

IR-Spektren

Zur Aufnahmetechnik (hier durchweg KBr) s. vorstehende Arbeit¹³⁾.

$[Rh(1.3-C_6H_8)Cl]_2$ (1): 3040 (w), 2986 (m), 2918 (m), 2872 (s), 2838 (s), 2000 (ww), 1470 (sh), 1459 (m), 1423 (s), 1333 (m), 1265 (ww), 1238 (w), 1180 (s), 1139 (ww), 1067 (m), 1024 (m), 1004 (m), 934 (m), 873 (m), 864 (sh), 838 (s), 792/cm (m).

$[Rh\{2.5-(CH_3)_2-1.5-C_6H_8\}Cl]_2$ (2): 3038 (w), 2983 (w), 2920 (s), 2880 (s), 2820 (sh), 2715 (ww), 1510 (m), 1459 (m), 1444 (s), 1376 (m), 1354 (m), 1313 (m), 1267 (w), 1211 (w), 1149 (m), 1055 (s), 1038 (s), 1019 (s), 964 (ss), 943 (w), 925 (w), 917 (w), 828 (w), 804 (ww), 773 (m), 756 (w), 725/cm (ww).

$[Rh(1.5-C_6H_{10})Cl]_2$ (3) (vgl. 1. c.⁶⁾): 3046 (m), 2988 (m), 2926 (s), 2865 (s), 2830 (sh), 2012 (ww), 1903 (ww), 1512 (ww), 1494 (m), 1456 (w), 1436 (s), 1388 (m), 1341 (w), 1300 (m), 1240 (sh), 1232 (w), 1203 (m), 1183 (w), 1106 (s), 1060 (ww), 1002 (bw), 985 (w), 963 (s), 954 (m), 944 (w), 925 (m), 915 (m), 850 (s), 828 (w), 760/cm (w).

$[Rh(C_8H_{14})_2Cl]_2$ (4): 2980 (sh), 2903 (ss), 2841 (s), 2673 (ww), 2002 (ww), 1555 (ww), 1468 (s), 1449 (s), 1357 (m), 1325 (w), 1278 (w), 1261 (ww), 1232 (w), 1170 (w), 1146 (w), 1126 (w), 1094 (ww), 1064 (ww), 1019 (ww), 986 (w), 973 (w), 953 (w), 899 (m), 877 (w), 845 (ww), 814 (w), 764 (w), 750 (w), 734/cm (w).

$[Rh(C_7H_{12})_2RhCl]_2$ (5): 2985 (sh), 2896 (ss), 2832 (ss), 2660 (w), 2000 (w), 1560 (ww), 1460 (m), 1446 (s), 1418 (m), 1402 (w), 1347 (m), 1321 (w), 1253 (w), 1211 (ww), 1192 (w), 1166 (w), 1115 (w), 1057 (m), 1020 (w), 984 (w), 960 (m), 861 (w), 831 (m), 750/cm (ww).

$[Rh(nor-C_7H_{10})_2Cl]_2$ (6): 2930 (ss), 2855 (ss), 1473 (m), 1453 (s), 1313 (m), 1300 (m), 1257 (w), 1239 (m), 1217 (m), 1203 (m), 1182 (w), 1157 (m), 1133 (m), 1114 (m), 1071 (w), 1033 (m), 991 (ww), 967 (w), 948 (m), 917 (w), 897 (m), 870 (w), 850 (w), 804 (w), 774 (ww), 761 (w), 708/cm (w).

KMR-Spektren

Zur Aufnahmetechnik s. vorstehende Arbeit¹³⁾. Angegeben sind τ -Werte.

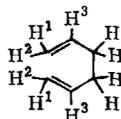
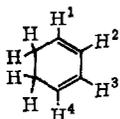
Cyclohexadien-(1.3), 1.3- C_6H_8 (20 Vol.-% in CCl_4): 4.22 (4), olefinische Protonen; 7.88 (4), Methylenprotonen (vgl. 1. c.^{16,17)}).

$[Rh(1.3-C_6H_8)Cl]_2$ (1) (in $CHCl_3$): 4.92 (2), Multiplett, H^2 und H^3 , Aufspaltung durch H^1 und H^4 sowie gegenseitig; 6.14 (2), nicht aufgelöstes Multiplett, H^1 und H^4 , Aufspaltung durch H^2 und H^3 sowie durch benachbarte Methylenprotonen; 8.34 (2) und 9.52 (2), je ein unsymm. Dublett (8.23 + 8.42 und 9.45 + 9.64) mit nicht aufgelöster Feinstruktur, Methylenprotonen; zu jedem Dublett trägt wahrscheinlich je 1 Proton jeder Methylengruppe bei, Aufspaltung durch das zweite Proton der gleichen Methylengruppe, Feinstruktur durch H^1 bzw. H^4 und benachbarte Methylenprotonen.

¹⁵⁾ *W. Strohmeier*, *Angew. Chem.* **76**, 873 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 730 (1964).

¹⁶⁾ *J. S. Waugh* und *R. W. Fessenden*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 846 (1957).

¹⁷⁾ *R. Burton*, *L. Pratt* und *G. Wilkinson*, *J. chem. Soc. [London]* **1961**, 594.



Hexadien-(1.5), $1.5\text{-C}_6\text{H}_{10}$ (in CCl_4): 4.42 (2), unsymm. Multipllett; H^3 -Protonen; Dublett 4.92 (2) ($J = 4.8$ Hz) und Multipllett 5.14 (2), H^1 - bzw. H^2 -Protonen, Aufspaltung gegenseitig und durch H^3 -Protonen; 7.84 (4), Tripllett, Methylenprotonen. In der Literatur ist das Spektrum des ungelösten Hexadiens-(1.5) mit Banden bei 4.14–4.94, 5.2–5.6 und 8.25–8.36 angegeben⁶⁾.

$[\text{Rh}(1.5\text{-C}_6\text{H}_{10})\text{Cl}]_2$ (3) (in CDCl_3) (Zuordnung entsprechend $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh-1.5-C}_6\text{H}_{10}$ ⁶⁾): 5.37 (2), breites Multipllett, H^3 -Protonen; 6.58 (2), Doppeldublett ($J = 7.5$ und 1.8 Hz), H^1 -Protonen, Aufspaltung durch H^2 - und H^3 -Protonen; 7.6 (4), Multipllett, Methylenprotonen, Aufspaltung durch H^3 und gegenseitig; 8.36 (2), breites Multipllett, H^2 -Protonen, Aufspaltung durch H^1 - und H^3 -Protonen.

[226/66]