

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

109. Jahrg. Nr. 4

S. 1211–1588

π -Cyclooctatrienyl- und π -Cyclooctatetraen-Rhodium-Komplexe

Jörn Müller*, Hans-Otto Stühler, Gottfried Huttner und Kurt Scherzer

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstr. 21

Eingegangen am 28. Juli 1975

Umsetzungen von $[(\text{Dien})\text{RhCl}]_2$ mit $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_8$ in THF führen nach anschließender Hydrolyse zu den Komplexen $[(\text{Dien})\text{Rh}(\text{Cyclooctatrienyl})]$ (7: Dien = 1,5-Cyclooctadien; 8: Dien = Norbornadien). Nach ^1H - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen liegt in diesen fluktuierenden Molekülen bei 20°C eine 18-, bei tiefer Temperatur eine 16-Elektronenkonfiguration am Rh-Atom vor. 7 läßt sich mit HPF_6 in Äther protonieren. In Lösung wandeln sich 7 und 8 bei 20°C je nach Reaktionsbedingungen in unterschiedliche zweikernige Komplexe mit Rh–Rh-Bindungen um; aus 7 entsteht entweder röntgenstrukturanalytisch gesichertes (1,5-Cyclooctadien)- μ -(3–5- η :1–2:6–7- η -cyclooctatrienyl)(3–5- η -cyclooctatrienyl)dirhodium (9) oder Bis(1,5-cyclooctadien)- μ -(cyclooctatetraen)dirhodium (10), 8 bildet Bis(norbornadien)- μ -(cyclooctatetraen)dirhodium (11) sowie nicht isoliertes $\text{Rh}_2\text{C}_{23}\text{H}_{26}$ mit offensichtlich zu 9 analoger Struktur.

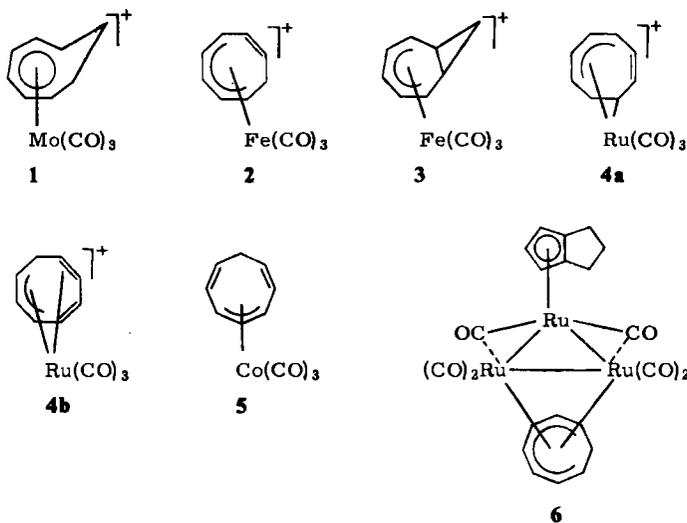
π -Cyclooctatrienyl und π -Cyclooctatetraene Rhodium Complexes

Reaction of $[(\text{diene})\text{RhCl}]_2$ with $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_8$ in THF and successive hydrolysis leads to the formation of the complexes $[(\text{diene})\text{Rh}(\text{cyclooctatrienyl})]$ (7: diene = 1,5-cyclooctadiene; 8: diene = norbornadiene). It follows from ^1H - and ^{13}C n. m. r. investigations that in these fluxional molecules the Rh-atom at 20°C achieves an 18-, at low temperatures a 16-electron configuration. 7 is protonated by HPF_6 in ether. Depending on the reaction conditions 7 and 8 in solution at 20°C are converted into different dinuclear complexes with Rh–Rh bonds; from 7 either (1,5-cyclooctadiene)- μ -(3–5- η :1–2:6–7- η -cyclooctatrienyl)(3–5- η -cyclooctatrienyl)dirhodium (9), confirmed by X-ray structure analysis, or bis(1,5-cyclooctadiene)- μ -(cyclooctatetraene)dirhodium (10) is formed, 8 yields bis(norbornadiene)- μ -(cyclooctatetraene)dirhodium (11) as well as not isolated $\text{Rh}_2\text{C}_{23}\text{H}_{26}$ which apparently has a structure analogous to that of 9.

π -Cyclooctatetraen-metall-Komplexe sind in den letzten Jahren in großer Zahl bekannt geworden und stellen in einigen Fällen Ausgangsmaterialien für die Synthese von π -Cyclooctatrienyl-metall-Verbindungen dar. Letztere sind insofern von großem Interesse, Chem. Ber. 109, 1211–1221 (1976)

als der C_8H_9 -Ligand in sehr unterschiedlicher Weise an Übergangsmetallatome gebunden sein kann, was anhand einiger Beispiele demonstriert sei.

In den Kationen $[(CO)_3MoC_8H_9]^+$ (1)¹⁾ oder $[C_5H_5CrC_8H_9]^+$ ²⁾ fungiert ein π -gebundenes Homotropylum-System formal³⁾ als 7-Elektronen-Donator. Tricarbonyl-(cyclooctatetra)isen(0) liefert bei der Protonierung bei $-120^\circ C$ zunächst 2, der Übergang des monocyclischen in einen bicyclischen C_8H_9 -Liganden (2 \rightarrow 3) erfolgt bereits bei $-60^\circ C$ ⁴⁾. 2 und 3 enthalten die C_8H_9 -Einheit als 5-Elektronen-Donator ebenso wie das Kation $[(CO)_3RuC_8H_9]^+$, für das aufgrund von NMR-Daten die unsymmetrischen Strukturalternativen 4a, b vorgeschlagen wurden⁵⁾. In 5 bleiben zwei Doppelbindungen des C_8H_9 -Systems unkoordiniert, der Ligand ist hier formal als 3-Elektronen-Donator aufzufassen⁶⁾. In 6, dem einzigen Cyclooctatrienyl-Komplex, von dem bereits eine Röntgenbeugungsanalyse publiziert wurde⁷⁾, liegt schließlich eine verbrückende C_8H_9 -Einheit vor. Welcher der genannten Bindungstypen jeweils realisiert wird, hängt vom Zentralmetall und von der Natur der Gegenliganden ab; eindeutige Voraussagen lassen sich jedoch vorerst nicht treffen.



Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Synthese und den Eigenschaften von C_8H_8 - und C_8H_9 -Komplexen des Rhodiums. Den Ausgangspunkt hierzu bildeten vorangegangene Untersuchungen an Rh-Verbindungen des Typs $[(Dien)Rh(Allyl)]$ und $[(Dien)Rh(Dienyl)]$, in denen alle π -Elektronen der Liganden unter Ausbildung einer 16- bzw.

¹⁾ S. Winstein, H. D. Kaesz, C. G. Kreiter und E. C. Friedrich, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 3267 (1965).

²⁾ J. Müller und H. Menig, *J. Organomet. Chem.* **96**, 83 (1975).

³⁾ G. E. Coates, M. L. H. Green und K. Wade, *Organometallic Compounds*, 3. Aufl., Bd. 2, S. 1, Methuen, London 1968.

⁴⁾ M. Brookhart, E. R. Davis und D. L. Harris, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 7853 (1972).

⁵⁾ M. Cooke, P. T. Draggett, M. Greene, B. F. G. Johnson, J. Lewis und D. J. Yarrow, *Chem. Commun.* **1971**, 621.

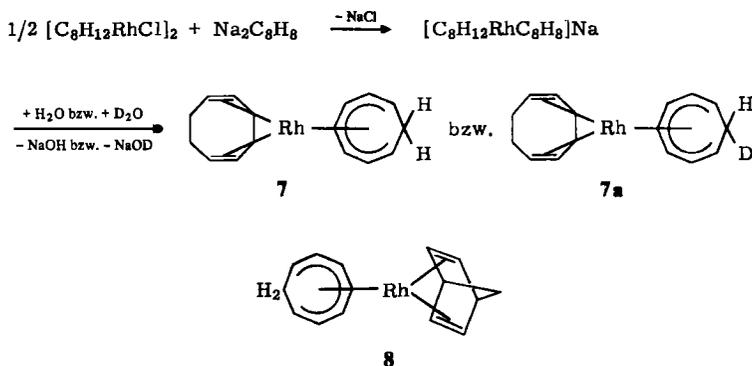
⁶⁾ A. Greco, M. Green und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 285.

⁷⁾ R. Bau, B. Chaw-Kuo Chou, S. A. R. Knox, V. Riera und F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **82**, C 43 (1974).

18-Elektronenkonfiguration am Zentralatom herangezogen werden⁸⁾. Im Vordergrund des Interesses stand nun die Frage, wie sich Rhodium- π -Komplexe verhalten, deren Liganden über freie Doppelbindungen verfügen.

Präparative Ergebnisse

μ -Dichloro-bis(1,5-cyclooctadien)dirhodium(I)⁹⁾, $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl}]_2$, reagiert in Tetrahydrofuran (THF) mit $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_8$ unter Farbumschlag von hellgelb nach tiefrot. Der nach Abziehen des Solvens erhaltene Rückstand ist in Pentan zunächst unlöslich; trägt man ihn jedoch auf wasserhaltiges Al_2O_3 auf, so läßt sich mit Pentan in nahezu quantitativer Ausbeute ein Komplex der Zusammensetzung $\text{RhC}_{16}\text{H}_{21}$ eluieren, der in Gestalt bräunlichgelber Kristalle anfällt. Das ^1H -NMR-Spektrum beweist das Vorliegen von (1,5-Cyclooctadien)(cyclooctatrienyl)rhodium(I) (7). Verwendet man bei der Aufarbeitung $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{D}_2\text{O}$, so erhält man die Verbindung 7a, in der das D-Atom die *endo*-Position an der Methylengruppe des Cyclooctatrienyl-Liganden besetzt. Diese Befunde lassen vermuten, daß zunächst ein anionischer Komplex entsteht, der dann der Hydrolyse unterliegt:



Analog erhält man über die Umsetzung von μ -Dichloro-bis(norbornadien)dirhodium(I)¹⁰⁾ und $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_8$ nach Hydrolyse gelbes (Cyclooctatrienyl)(norbornadien)rhodium(I) (8).

Die diamagnetischen Komplexe 7 und 8 sind in reiner, kristalliner Form unter N_2 bei Raumtemperatur längere Zeit beständig, in Lösung (Pentan, Benzol, Äther, THF) wandeln sie sich dagegen bereits oberhalb ca. -30°C allmählich um, wobei 7 und 8 sich etwas voneinander unterscheiden.

Eine Lösung von hochreinem 7 verfärbt sich bei 20°C im Laufe mehrerer Tage von gelb über grün nach dunkelblaugrün. Neben etwas unverändertem 7 läßt sich daraus ein Komplex der Zusammensetzung $\text{Rh}_2\text{C}_{24}\text{H}_{30}$ (9) isolieren, der schwarze Kristalle bildet, die sich mit intensiv dunkelblauer Farbe in Benzol oder THF lösen, in Pentan dagegen nur wenig löslich sind. Die Strukturaufklärung der Verbindung erfolgte durch Röntgenbeugungsanalyse.

⁸⁾ J. Müller, H.-O. Stühler und W. Goll, Chem. Ber. **108**, 1074 (1975).

⁹⁾ J. Chatt und L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. **1957**, 4735.

¹⁰⁾ E. W. Abel, M. A. Bennett und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1959**, 3178.

Kristalldaten: $\text{Rh}_2\text{C}_{24}\text{H}_{30}$ (9), Mol.-Masse 524, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 1054(1)$, $b = 1508(2)$, $c = 1291(2)$ pm, $\beta = 77.05(8)^\circ$, $V = 1999(7) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.741(6)$, $d_{\text{gem}} = 1.72(1)$ g cm⁻³.

Lösung der Struktur: Ein Kristall-Spaltstück ($0.7 \times 0.5 \times 0.15$ mm) wurde unter N_2 in ein Mark-Röhrchen eingeschmolzen; seine Zellkonstanten wurden durch Präzessions-Aufnahmen ermittelt. Auf einem Zweikreis-Diffraktometer (Fa. Stoe, Mo- K_α , $\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator) konnten in den Schichten hkl , $0 \leq k \leq 16$, insgesamt 2105 unabhängige signifikante Reflexe gesammelt werden. Die Lösung und Verfeinerung der Struktur erfolgte nach konventionellen Methoden, wie bereits beschrieben¹¹⁾, mit Hilfe eines Programmsystems TUMXR ($R_1 = 4.97\%$). Abb. 1 gibt eine Ansicht des Moleküls; die Strukturparameter sind in Tab. 1 enthalten.

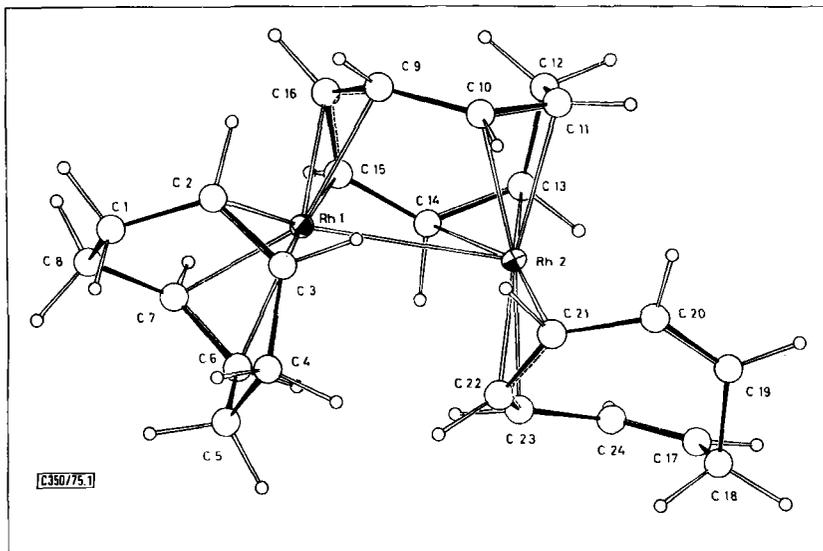


Abb. 1. Ansicht des Moleküls 9

In der zweikernigen Verbindung 9 sind die Rh-Atome in einem Abstand von 303.6 pm aneinander gebunden; zugleich sind sie durch den Cyclooctatrienyl-Liganden [C(9)–C(16)] verbrückt. Der Brücken-Ligand ist über die zwei π -Bindungen C(10)–C(11) und C(13)–C(14) als 4-Elektronen-Donor mit Rh(2) verknüpft; als 3-Elektronen-Ligand tritt er gegenüber Rh(1) durch die Bindung des Allyl-Fragmentes C(9), C(16), C(15) auf.

Jedes Rh-Atom trägt ferner einen endständigen Achtring-Liganden: Rh(1) ist an die zwei Doppelbindungen des 1,5-Cyclooctadien-Ringes [C(1)–C(8)] gebunden; Rh(2) tritt mit den drei zentralen Kohlenstoffatomen C(21)–C(23) des Cyclooctatrienyl-Liganden [C(17)–C(24)] in Wechselwirkung.

Jedes Rh-Atom bildet daher eine Tetrahapto- und eine Trihapto-Bindung zu seinen Liganden aus und erhält von diesen insgesamt sieben Elektronen. In Abwesenheit einer Metall-Metall-Bindung würden die Rh-Atome daher eine 16-Elektronenkonfiguration aufweisen.

Eine Rh–Rh-Doppelbindung würde beide Metallatome zu 18-Elektronensystemen werden lassen. Der beobachtete Bindungsabstand von 303.6 pm schließt eine solche

¹¹⁾ Siehe z. B. G. Huttner und W. Gartzke, Chem. Ber. 108, 1373 (1975).

Doppelbindung jedoch aus, da für sie eine Länge von etwa 250 pm nachgewiesen ist¹²⁾. Für eine Rh–Rh-Einfachbindung sollte ein Wert von ca. 290 pm zu erwarten sein¹³⁾. Der beobachtete Abstand deutet daher eine etwas geschwächte Rh–Rh-Einfachbindung an.

Tab.: Strukturparameter von **9**^{a, b)}

Atom	x/a	y/b	z/c	B	Abstände(pm), Winkel(°)			
Rh(1)	0.43953(7)	0.08302(5)	0.23753(5)	b	Rh(1)–Rh(2)	303.6(3)	C(1)–C(2)	148(2)
Rh(2)	0.72310(7)	0.13521(5)	0.21260(5)	b	Rh(1)–C(2)	212(1)	Rh(2)–C(10)	226(1)
C(1)	0.1468(14)	0.0985(10)	0.2864(10)	4.7(3)	Rh(1)–C(3)	217(1)	Rh(2)–C(11)	220(1)
C(2)	0.2605(11)	0.1439(9)	0.3123(9)	3.4(2)	Rh(1)–C(6)	216(1)	Rh(2)–C(13)	226(1)
C(3)	0.3364(11)	0.2087(9)	0.2556(9)	3.6(2)	Rh(1)–C(7)	217(1)	Rh(2)–C(14)	227(1)
C(4)	0.3115(14)	0.2419(10)	0.1462(11)	5.1(3)	Rh(1)–C(9)	217(1)	Rh(2)–C(21)	215(1)
C(5)	0.3712(14)	0.1837(11)	0.0497(10)	4.8(3)	Rh(1)–C(16)	236(1)	Rh(2)–C(22)	213(1)
C(6)	0.4053(10)	0.0937(8)	0.0792(8)	2.8(2)	Rh(1)–C(15)	221(1)	Rh(2)–C(23)	211(1)
C(7)	0.3205(10)	0.0314(8)	0.1340(8)	2.9(2)	C(17)–C(18)	150(2)	C(9)–C(10)	147(2)
C(8)	0.1785(12)	0.0543(9)	0.1779(9)	3.9(2)	C(18)–C(19)	153(2)	C(10)–C(11)	141(2)
C(9)	0.4979(11)	0.0617(8)	0.3862(8)	3.0(2)	C(19)–C(20)	132(2)	C(11)–C(12)	150(2)
C(10)	0.6136(10)	0.1163(7)	0.3829(8)	2.7(2)	C(20)–C(21)	146(1)	C(12)–C(13)	152(2)
C(11)	0.7455(10)	0.0911(7)	0.3695(7)	2.6(2)	C(21)–C(22)	140(2)	C(13)–C(14)	141(2)
C(12)	0.4909(11)	–0.0231(8)	0.3325(8)	3.1(2)	C(22)–C(23)	140(2)	C(14)–C(15)	150(2)
C(13)	0.7872(13)	–0.0021(10)	0.3400(10)	4.4(3)	C(23)–C(24)	148(2)	C(15)–C(16)	140(2)
C(14)	0.8007(10)	–0.0034(8)	0.2207(8)	3.1(2)	C(24)–C(17)	132(2)	C(16)–C(9)	146(2)
C(15)	0.6936(12)	–0.0084(9)	0.1723(9)	3.6(2)	C(2)–C(1)–C(8)	113	C(10)–C(9)–C(16)	127
C(16)	0.5602(11)	–0.0376(8)	0.2279(8)	3.0(2)	C(1)–C(2)–C(3)	128	C(9)–C(10)–C(11)	130
C(17)	0.9474(11)	0.3201(8)	0.1797(8)	3.5(2)	C(2)–C(3)–C(4)	121	C(10)–C(11)–C(12)	121
C(18)	0.9718(12)	0.3248(9)	0.0606(9)	3.9(2)	C(3)–C(4)–C(5)	115	C(11)–C(12)–C(13)	103
C(19)	0.9949(14)	0.2321(10)	0.0117(10)	4.6(3)	C(4)–C(5)–C(6)	113	C(12)–C(13)–C(14)	123
C(20)	0.9007(10)	0.1755(8)	0.0090(8)	3.0(2)	C(5)–C(6)–C(7)	126	C(13)–C(14)–C(15)	124
C(21)	0.7607(10)	0.1845(8)	0.0525(8)	3.1(2)	C(6)–C(7)–C(8)	121	C(14)–C(15)–C(16)	130
C(22)	0.6846(11)	0.2456(8)	0.1215(8)	3.4(2)	C(7)–C(8)–C(1)	116	C(9)–C(16)–C(15)	122
C(23)	0.7125(12)	0.2748(9)	0.2170(9)	3.7(2)			C(23)–C(24)–C(17)	127
C(24)	0.8366(13)	0.2993(9)	0.2451(10)	4.2(2)				

C350775.Tab.1

^{a)} Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle sind in Klammern angegeben. Die Standardabweichungen der Winkel betragen etwa 1°.

^{b)} Isotrope Temperaturparameter in 10⁴ pm²; die anisotropen Temperaturparameter der Schweratome wurden nach $T = \exp[-(h^2b_{11} + k^2b_{22} + l^2b_{33} + 2hkb_{12} + 2hll_{13} + 2klb_{23})]$ berechnet; in der in der Formel angegebenen Reihenfolge betragen die Werte von $b_{ij} \cdot 10^4$ für Rh(1): 46.9(6), 23.2(4), 33.2(4), 0.2(5), –3.9(4), –1.5(3) und für Rh(2): 52.5(6), 21.7(3), 31.5(4), –3.2(5), –7.8(4), 1.3(3).

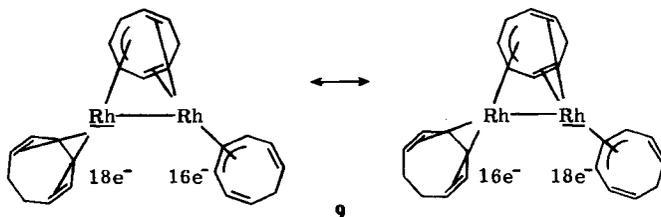
Damit würden die beiden Rh-Atome in **9** zu 17-Elektronensystemen werden; da jedoch die Verbindung diamagnetisch ist, müssen die über die 16-Elektronenkonfiguration hinaus vorhandenen Elektronen im Komplex gepaart vorliegen. Da dies jedoch zu keiner Verkürzung des Bindungsabstandes gegenüber einer Rh–Rh-Einfachbindung führt, muß man annehmen, daß sich die beiden Elektronen in einem nichtbindenden oder schwach antibindenden Molekülorbital befinden. Eine Valenzstrichbeschreibung dieser Modellvorstellung wird durch folgende Formeln angegeben.

In dieser Darstellung wird der Komplex mit einer Rh–Rh-Einfachbindung formuliert. Die beiden über die Anzahl von 16 Valenzelektronen hinaus vorhandenen Elektronen sind als nichtbindendes Elektronenpaar zum Teil an Rh(1) und zum Teil an Rh(2) lokalisiert. In jeder der beiden Formeln hat ein Rh-Atom mit 18 Valenzelektronen Edelgas-

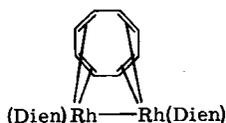
¹²⁾ H. Ueda, J. Kai, N. Yanoka und N. Kasai, 21st Symposium on Organometallic Chemistry, Japan, Abstr. 214, 1973.

¹³⁾ K. G. Caulton und F. A. Cotton, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1914 (1971).

konfiguration, während das zweite Rh-Atom 16 Valenzelektronen besitzt. Es wäre auch denkbar, daß die beiden Formeln nicht als mesomere Grenzformeln aufzufassen sind, sondern daß tatsächlich ein rascher Valenzwechsel zwischen den beiden Rh-Atomen auftritt. Die intensiv dunkelblaue Farbe von **9** weist jedenfalls auf ungewöhnliche Bindungsverhältnisse hin.



Eine zweite Möglichkeit der Umwandlung von **7** in einen zweikernigen Komplex beobachtet man, wenn die über das System $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl}]_2/\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_8/\text{THF}$ erhaltene Lösung direkt über $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ filtriert, das THF abgezogen und eine Lösung des Rückstandes in Pentan mehrere Tage bei 20°C stehengelassen wird. Es scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag ab, der nach Reinigung rotbraune Kristalle bildet, die in Pentan sehr wenig, in Benzol, Äther oder THF mäßig gut löslich sind. Das diamagnetische Produkt hat die Zusammensetzung $\text{Rh}_2\text{C}_{24}\text{H}_{32}$ und besitzt die Struktur **10**; aus elektronischen Gründen ist die Existenz einer Rh—Rh-Einfachbindung zu fordern.



10: Dien = 1,5-Cyclooctadien

11: Dien = Norbornadien

Eine Lösung von reinem **8** in Pentan verfärbt sich bei 20°C im Verlaufe mehrerer Tage ebenfalls dunkel. Nach Abziehen des Solvens wurden im Rückstand massenspektrometrisch zwei Komplexe der Zusammensetzung $\text{Rh}_2\text{C}_{23}\text{H}_{26}$ ($m/e = 508$) und $\text{Rh}_2\text{C}_{22}\text{H}_{24}$ ($m/e = 494$) in vergleichbarem Mengenverhältnis nachgewiesen, die sich jedoch chromatographisch nicht trennen ließen. Bei $\text{Rh}_2\text{C}_{23}\text{H}_{26}$ dürfte es sich um ein Analogon zu **9** handeln, wobei der C_8H_{12} -Ligand durch Norbornadien ersetzt wäre. Die Verbindung $\text{Rh}_2\text{C}_{22}\text{H}_{24}$ bildet sich auch aus reinem **8** in Gegenwart von Cyclooctatetraen in Pentan bei 20°C und besitzt die zu **10** analoge Struktur **11**. Dieser Komplex konnte schließlich auch unter Anwendung desselben Verfahrens, das ausgehend von $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl}]_2$ zu **10** führte, erhalten werden.

Ungeklärt blieb bislang, welche Einflüsse die Umwandlung von **7** in **10** auslösen. Es konnte lediglich nachgewiesen werden, daß im Gegensatz zum Verhalten von **8** die Gegenwart von Cyclooctatetraen allein nur sehr geringe Ausbeuten an **10** liefert; auch ein Zusatz von Base oder von $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_8$ blieb ohne Erfolg. Möglicherweise spielt eine in geringer Menge vorhandene, bislang nicht identifizierte Verbindung die Rolle eines Katalysators für den genannten Umwandlungsprozeß.

Versetzt man **7** in Äther mit einem Unterschub an HPF_6 , so fällt ein gelbes Salz der Zusammensetzung $[\text{RhC}_{16}\text{H}_{22}]\text{PF}_6$ aus. Vermutlich handelt es sich um das Hexafluorophosphat des (1,5-Cyclooctadien)(1,3,5-cyclooctatrien)rhodium-Kations; es konnte jedoch kein eindeutig interpretierbares $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhalten werden, da sich das Salz in Solvenzien wie CH_2Cl_2 , CH_3CN oder Aceton entweder zersetzt oder unter Ligandenaustausch reagiert.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Neben den Massenspektren, auf die hier nicht näher eingegangen sei, lieferten die NMR-Spektren der Verbindungen **7**, **8**, **10** und **11** die wichtigsten strukturellen Informationen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9** ist dagegen wegen zahlreicher Signalüberlagerungen derart komplex, daß eine zweifelsfreie Interpretation nicht mehr gelang.

Relativ einfache $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen **10** und **11**. Im Spektrum von **10** (Varian-EM 360, 60 MHz, C_6D_6 , 303 K) erscheinen zwei breite Singuletts bei $\tau = 6.08$ (8 H) und 7.72 (16 H), die den olefinischen bzw. den Methylen-Protonen der beiden, bei Raumtemperatur offensichtlich um die Metall-Ligand-Bindungsachsen rotierenden 1,5-Cyclooctadien-Ringe entsprechen. Der verbrückende C_8H_8 -Ligand liefert ein scharfes Singulett bei $\tau = 6.30$ (8 H) und somit das charakteristische Bild für fluktuierende Cyclooctatetraenmetall-Komplexe. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11** (Jeol-C60HL, 60 MHz, C_6D_6 , 303 K) tritt das entsprechende scharfe Singulett bei etwas tieferem Feld ($\tau = 6.17$, 8 H) auf, was den Schluß zuläßt, daß der Norbornadien-Ligand in diesen Verbindungen ein etwas geringeres Donor/Akzeptor-Verhältnis aufweist als der 1,5-Cyclooctadien-Ring. Die Signale der olefinischen und der Brückenkopf-Protonen der nor- C_7H_8 -Systeme fallen zu einem breiten Singulett bei $\tau = 6.60$ (12 H) zusammen, das Signal der Methylen-Protonen erscheint ebenfalls als Singulett bei 9.11 (4 H).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8** ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die Zuordnungen resultieren u. a. aus Doppelresonanz-Experimenten. Das Signal der Protonen H_d („Dublett von Triplets“) ist partiell von H_e , das der Protonen H_{endo} (Dublett von Triplets) teilweise von H_f überlagert. Es wurden folgende Kopplungskonstanten gemessen: $J(\text{H}_a-\text{H}_b) = 6$; $J(\text{H}_b-\text{H}_c) = 5.7$; $J(\text{H}_c-\text{H}_d) = 7.8$; $J(\text{H}_d-\text{H}_{exo}) = 7.8$; $J(\text{H}_d-\text{H}_{endo}) = 6.0$; $J(\text{H}_{exo}-\text{H}_{endo}) = 13.5$ Hz(!).

Die Zuordnung der Signale für H_{exo} und H_{endo} gründet sich auf die chemischen Verschiebungen im Zusammenhang mit einer Betrachtung des Strukturmodells von **9**. Das Spektrum von **8** beweist nämlich, daß der C_8H_9 -Ligand im zeitlichen Mittel (siehe unten) eine durch H_a , H_{exo} , H_{endo} sowie durch Rh verlaufende Symmetrieebene aufweisen muß und damit eine analoge Konformation besitzt wie der endständige C_8H_9 -Ligand in **9**. In dieser Konformation gerät aber ein Proton (H_{exo}) in starke Wechselwirkung mit dem π -System des Liganden und erfährt dadurch eine Hochfeldverschiebung, während H_{endo} eine äquatoriale Position zur mittleren Ringebene einnimmt, also bei etwas tieferem Feld in Resonanz treten muß.

Das Spinsystem des C_8H_9 -Liganden in **7** erweist sich bei genauerem Studium als analog zu dem von **8** (vgl. Abb. 3). Auch hier wurde die Zuordnung durch Doppelresonanz gesichert. Signalüberlagerungen treten auf zwischen H_a (Triplett) und H_d (Tripledublett), H_b (Doppeldublett) und H_c (Singulett), H_{exo} (Dublett von Triplets) und H_f (Singulett).

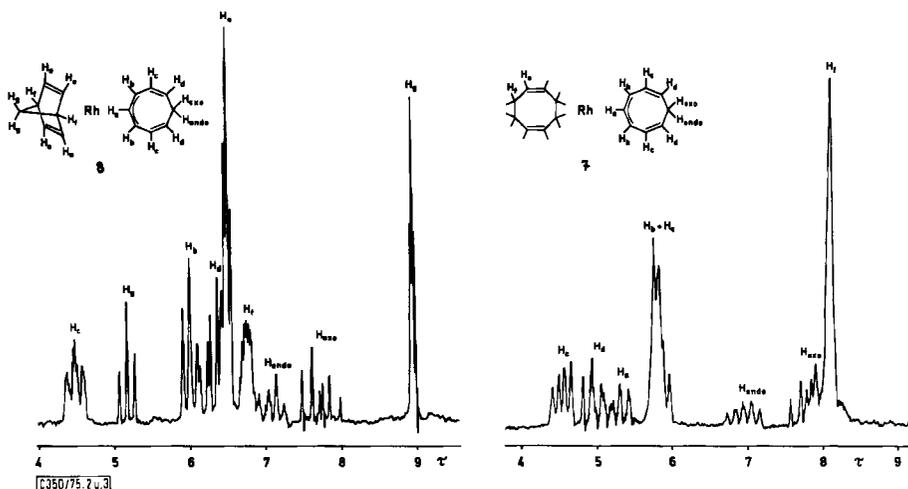


Abb. 2 (links). $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8** (Jeol-C 60 HL, 60 MHz, C_6D_6 , 303 K)

Abb. 3 (rechts). $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** (Jeol-C 60 HL, 60 MHz, C_6D_6 , 303 K)

Folgende Kopplungskonstanten wurden aus dem Spektrum abgeleitet: $J(\text{H}_a\text{-H}_b) = 7.5$; $J(\text{H}_b\text{-H}_c) = 4.8$; $J(\text{H}_c\text{-H}_d) = 9.5$; $J(\text{H}_d\text{-H}_{exo}) = 8$; $J(\text{H}_d\text{-H}_{endo}) = 6.5$; $J(\text{H}_{exo}\text{-H}_{endo}) = 12$ Hz.

Während die Signale von H_a , H_b , H_c , H_{exo} und H_{endo} der Komplexe **7** und **8** bei vergleichbaren τ -Werten erscheinen, besteht zwischen den Signalen H_d eine Verschiebungsdifferenz von ca. 1.3 ppm; dieser Unterschied sowie die Differenzen zwischen analogen Kopplungskonstanten lassen auf etwas voneinander abweichende Konformationen der C_8H_9 -Ringe in **7** und **8** schließen; die erwähnte Symmetrieebene ist jedoch auch in **7** enthalten. Als Ursache für den Verschiebungsunterschied wäre aber auch eine unterschiedliche Beanspruchung der π -Elektronen an C-1 und C-7 des C_8H_9 -Liganden durch das Rh-Atom in beiden Komplexen zu diskutieren; die stärkere Wechselwirkung bei **8** (Hochfeldverschiebung des Signals von H_d) stünde im Einklang mit der gegenüber 1,5-Cyclooctadien erhöhten Akzeptorfähigkeit des Gegenliganden Norbornadien.

Im Spektrum der deuterierten Verbindung **7a** ist das Signal bei ca. $\tau = 7$ verschwunden, das Signal H_d erscheint als Doppeldublett, das der Protonen H_{exo} als durch ^1H - ^2H -Kopplung verbreitertes Triplet.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **7** und **8** bei 303 K liefern allein noch keine eindeutigen Aussagen über die Art der Koordination des Cyclooctatrienyl- π -Systems an das Rh-Atom. Eine Form, in der der C_8H_9 -Ligand als 7-Elektronen-Donor fungiert, scheidet mit Sicherheit aus. Die Lösung des Problems erbrachte die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Spektren, die am Beispiel des in Lösung etwas stabileren Komplexes **7** vorgenommen wurde. Danach führen der Dien- und der Trienyl-Ligand unabhängig voneinander verschiedene Bewegungen aus, die sich erst unterhalb ca. 190 K einfrieren lassen; in diesem Temperaturbereich werden die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren durch die Viskositätszunahme des Solvens so nachteilig beeinflusst, daß zur Untersuchung der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren übergangen werden mußte.

Abb. 4 zeigt die ^{13}C -NMR-Spektren von **7** bei 273 und 183 K nebst Zuordnung. Im dazwischenliegenden Temperaturbereich verschwinden die Signale a bis d durch Verbreiterung ab ca. 230 K völlig im Untergrund und beginnen erst unterhalb 210 K wieder zu erscheinen, während die Signale f und g zwar charakteristische Veränderungen erfahren, jedoch über den gesamten Bereich zu beobachten sind; lediglich e bleibt nahezu unverändert.

Das Verhalten der Signale des 1,5-Cyclooctadien-Liganden läßt sich in einfacher Weise und analog zu entsprechenden Erscheinungen bei Komplexen des Typs [(Dien)Rh-(Dienyl)]⁸⁾ im Sinne einer Rotation des Achtringes um die Rh–C₈H₁₂-Bindungsachse interpretieren, die bei tiefer Temperatur einfriert. Ein Vergleich dieser Ligandenrotation in den Komplexen **7**, **12** und **13** offenbart ein interessantes Phänomen. Die Koaleszenztemperatur der Signale der olefinischen C-Atome (f) liegt im Falle von **7** bei ca. 200 K, im Falle von **12** bei ca. 290 K, während bei **13** bis 330 K noch keinerlei Anzeichen für eine Ligandenbewegung feststellbar sind⁸⁾. Die Energiebarriere der Rotation des 1,5-Cyclooctadien-Ringes liegt also umso tiefer, die Rh–C₈H₁₂-Bindung ist dementsprechend umso lockerer, je mehr π -Elektronen der Gegenligand aufweist.

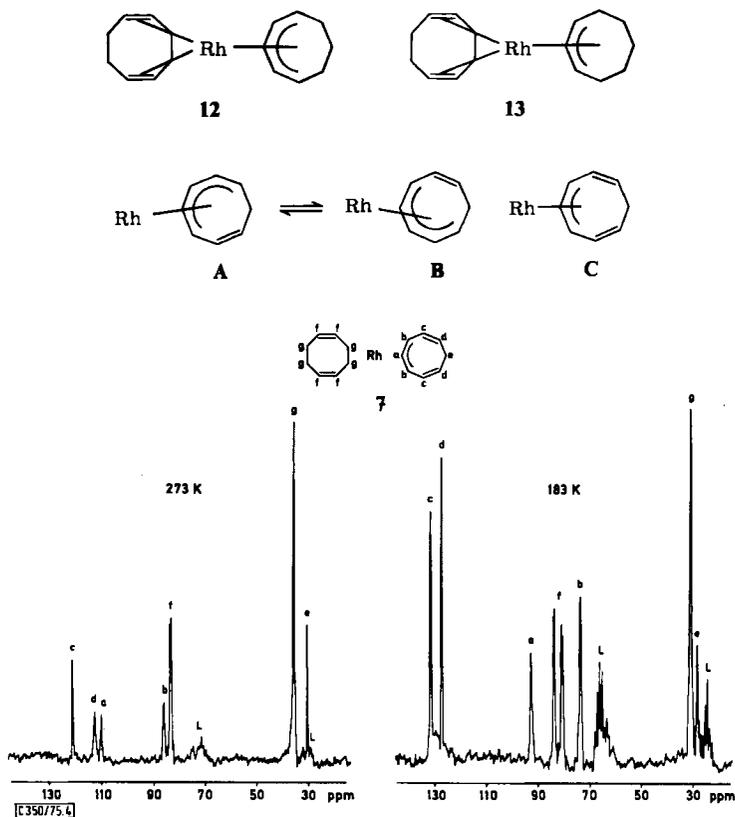


Abb. 4. ^{13}C -NMR-Spektren von **7** bei 273 und 183 K (Bruker-HX90, Breitbandentkopplung; [D₈]THF; L = Lösungsmittel-Signale)

Die ^{13}C -NMR-Spektren von **7** beweisen weiterhin, daß bei 273 K das Rh-Atom mit allen olefinischen C-Atomen des C_8H_9 -Liganden in Wechselwirkung steht, denn die Signale a bis d sind durch ^{13}C - ^{103}Rh -Kopplung verbreitert (Vergleich mit den Halbwertsbreiten der Signale e und g!). Der Ring führt somit eine Bewegung aus, die sich durch die Grenzsituationen A, B charakterisieren läßt, in denen am Rh-Atom jeweils eine 18-Elektronenkonfiguration ausgebildet wird.

Bei 183 K steht dagegen das Rh-Atom nur noch mit den C-Atomen a und b in Wechselwirkung; die Signale a und b sind hochfeldverschoben und zeigen deutlich die ^{13}C - ^{103}Rh -Kopplung, während c und d als scharfe Singulets bei tieferem Feld im Bereich freier olefinischer C-Atome erscheinen. Bei tiefer Temperatur ist folglich der C_8H_9 -Ligand nur noch über das zentrale Allylsystem an das Rhodium gebunden, das nur mehr eine 16-Elektronenvalenzschale erreicht (C).

Die Untersuchungen zeigen also, daß der Energieunterschied zwischen der 16- und der 18-Elektronenkonfiguration bei Rh- π -Olefin-Komplexen sehr gering ist ($< 8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) und stellen zugleich erneut die eingangs behandelte hohe Flexibilität des Cyclooctatrienyl-Systems als π -Ligand unter Beweis.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt, für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Wiss. Rat Dr. C. G. Kreiter danken wir für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten müssen unter gereinigtem Stickstoff und unter Verwendung sauerstofffreier Lösungsmittel durchgeführt werden.

1. (*1,5-Cyclooctadien*)(*cyclooctatrienyl*)rhodium(1) (**7**): Zu 460 mg (20 mmol) Na-Staub in 20 ml THF gibt man eine Lösung von 1.04 g (10 mmol) Cyclooctatetraen in 20 ml THF und rührt 0.5 h. Sodann wird eine Lösung von 0.986 g (2 mmol) $[\text{1,5-C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl}]_2$ ⁹⁾ in 30 ml THF innerhalb 30 min zugetropft. Die Farbe der Reaktionsmischung schlägt rasch von hellgelb nach tiefrot um. Man rührt weitere 2 h, zieht das Solvens i. Ölpumpenvak. ab und trocknet i. Hochvak. Der Rückstand wird mit Pentan auf eine Fritte gespült, die ca. 50 g Al_2O_3 mit 5% H_2O enthält, und die ebenso wie die Vorlage (Schlenkrohr) mit Methanol/Trockeneis gekühlt ist. Man eluiert langsam mit kleinen Portionen Pentan unter gelegentlichem Umrühren der Al_2O_3 -Schicht mit einem Glasstab, bis das Filtrat nahezu farblos abläuft. In der Vorlage kristallisiert häufig bereits analysenreines **7** aus. Gelingt die Kristallisation nicht, so kann die Pentanlösung, die nicht über -20°C erwärmt werden sollte, nach Einengen an Al_2O_3 (5% H_2O) bei -30°C chromatographiert werden, wobei die Vorlage zur Kristallisation wieder auf -78°C gekühlt wird. Ausb. 1.21 g (3.83 mmol; 96%, bez. auf $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl}]_2$), Schmp. $75-77^\circ\text{C}$ (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{Rh}$ (316.25) Ber. C 60.77 H 6.69
Gef. C 60.93 H 6.81 Mol.-Masse 316 (MS)

2. (*Cyclooctatrienyl*)(*norbornadien*)rhodium(1) (**8**): Umsetzung und Aufarbeitung nach 1. unter Verwendung von 460 mg (1 mmol) $[\text{nor-C}_7\text{H}_8\text{RhCl}]_2$ ¹⁰⁾, 500 mg (5 mmol) Cyclooctatetraen und 230 mg (10 mmol) Na-Staub. Ausb. 290 mg (0.97 mmol; 49%, bez. auf $[\text{C}_7\text{H}_8\text{RhCl}]_2$), Zers. ab 45°C .

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Rh}$ (300.2) Ber. C 60.01 H 5.71
Gef. C 59.88 H 5.82 Mol.-Masse 300 (MS)

3. $[RhC_{16}H_{22}]PF_6$: Eine Lösung von 158 mg (0.5 mmol) **7** in 30 ml Äther wird mit 2 Tropfen HPF_6 versetzt (Überschuß ist zu vermeiden). Der entstandene gelbe Niederschlag wird abfiltriert, in Aceton gelöst und sofort danach durch Zugabe von Äther wieder ausgefällt. Ausb. 172 mg (0.37 mmol; 74%). — IR (KBr): $\nu(P-F)$: 833 cm^{-1} .

$C_{16}H_{22}F_6PRh$ (462.2) Ber. C 41.58 H 4.80 Gef. C 41.62 H 4.91

4. (1,5-Cyclooctadien)- μ -(3-5- η :1-2:6-7- η -cyclooctatrienyl)(3-5- η -cyclooctatrienyl)dirhodium(Rh-Rh) (**9**): Eine Lösung von 158 mg (0.5 mmol) reinem **7** in 20 ml Pentan wird 4 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Dann zieht man das Solvens ab und trocknet i. Hochvak. Der dunkle Rückstand wird bei -30°C 4 mal mit je 10 ml Pentan ausgewaschen, um noch vorhandenes **7** zu entfernen. Dann löst man in wenigen Tropfen Toluol, fügt 5 ml Pentan hinzu und kristallisiert bei -78°C aus. Ausb. 102 mg (0.19 mmol; 76%); Zers. ab ca. 125°C .

$C_{24}H_{30}Rh_2$ (524.3) Ber. C 54.98 H 5.77
Gef. C 54.10 H 5.67 Mol.-Masse 524 (MS)

Der niedrige C-Wert (durch nochmaliges Umkristallisieren nicht zu verbessern) deutet darauf hin, daß auch ein dreikerniger Komplex der möglichen Zusammensetzung $C_{32}H_{39}Rh_3$ als Nebenprodukt entstanden sein könnte (Ber. C 52.48 H 5.37).

5. Bis(1,5-cyclooctadien)- μ -(cyclooctatetraen)dirhodium(Rh-Rh) (**10**): $[1,5-C_8H_{12}RhCl]_2$ wird zunächst analog zu 1. mit $Na_2C_8H_8$ in THF umgesetzt. Die THF-Lösung wird sodann direkt über Al_2O_3 (5% H_2O) filtriert, das Solvens abgezogen, der orangefarbene Rückstand i. Hochvak. getrocknet, in 120 ml Pentan gelöst und 5 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Aus der sich rasch dunkel färbenden Lösung fällt allmählich ein rotbrauner Niederschlag aus, der abfiltriert, unter Tiefkühlung mit Pentan gewaschen und zweimal aus Toluol bei -78°C umkristallisiert wird. Ausb. 127 mg (0.24 mmol; 12%); Schmp. 230°C (Zers.).

$C_{24}H_{32}Rh_2$ (526.3) Ber. C 54.77 H 6.13
Gef. C 54.88 H 6.20 Mol.-Masse 526 (MS)

6. μ -(Cyclooctatetraen)-bis(norbornadien)dirhodium(Rh-Rh) (**11**): 100 mg (0.33 mmol) **8** werden in 20 ml Pentan mit ca. 0.1 ml Cyclooctatetraen versetzt. Man läßt 2 Tage bei Raumtemp. stehen, wobei die Lösung gelb und klar bleibt. Danach werden das Lösungsmittel und noch vorhandenes C_8H_8 i. Hochvak. abkondensiert; den Rückstand filtriert man mit insgesamt 50 ml Pentan über Al_2O_3 (5% H_2O) und kristallisiert sodann aus einem Gemisch von 2 ml Toluol und 5 ml Pentan bei -78°C aus. Ausb. 35 mg (0.071 mmol; 43%); Schmp. 201°C (Zers.).

$C_{22}H_{24}Rh_2$ (494.2) Ber. C 53.46 H 4.89
Gef. C 53.23 H 4.97 Mol.-Masse 494 (MS)

[350/75]