

π -Komplexverbindungen der methoxy-substituierten Äthylene, II¹⁾

Das System (Acetylacetonato)bis(olefin)rhodium

Max Herberhold* und Günter O. Wiedersatz

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

Eingegangen am 9. März 1976

Mit Hilfe von Olefinaustauschreaktionen an (Acetylacetonato)bis(äthylen)rhodium, (acac)Rh(C₂H₄)₂, können Komplexe der methoxy-substituierten Äthylene dargestellt werden, die den beiden Komplextypen (acac)Rh(C₂H₄)L [L = Methylvinyläther (2b), *cis*- bzw. *trans*-Dimethoxyäthylen (2d bzw. 2e), Tetramethoxyäthylen (2f)] und (acac)RhL₂ [L = Methylvinyläther (3b), *cis*- bzw. *trans*-Dimethoxyäthylen (3d bzw. 3e)] entsprechen. Für die neuen Komplexe werden die ¹H-NMR-Spektren angegeben. Im Falle der Verbindungen des *cis*-Dimethoxyäthylens, 2d und 3d, wird die bei tiefer Temperatur bevorzugte Anordnung der Olefinliganden, die sich nach dem Einfrieren der Olefinrotation einstellt, aus den ¹H-NMR-Spektren abgeleitet.

π -Complexes of Methoxy-substituted Ethylenes, II¹⁾

The System (Acetylacetonato)bis(olefin)rhodium

Olefin exchange reactions on (acetylacetonato)bis(ethylene)rhodium, (acac)Rh(C₂H₄)₂, have been used to prepare complexes containing methoxy-substituted ethylenes. The new complexes are of the type (acac)Rh(C₂H₄)L [L = methyl vinyl ether (2b), *cis*- or *trans*-dimethoxyethylene (2d or 2e), tetramethoxyethylene (2f)] and the type (acac)RhL₂ [L = methyl vinyl ether (3b), *cis*- or *trans*-dimethoxyethylene (3d or 3e)]. The ¹H n. m. r. spectra of these complexes are reported. In the case of the *cis*-dimethoxyethylene compounds, 2d and 3d, the ¹H n. m. r. spectra have been used to deduce the low-temperature arrangement of the ligands which is attained after the olefin rotation is frozen.

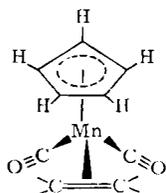
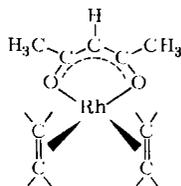
In der vorausgehenden Mitteilung¹⁾ wurden Monoolefin- π -Komplexe des Typs C₅H₅Mn(CO)₂L (1) beschrieben, die methoxy-substituierte Äthylene (L) enthalten. Es konnte anhand der temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren gezeigt werden, daß die komplexierten Olefine in Lösung eine gehinderte Rotation um die Mangan-Olefin-Koordinationsbindung als Achse ausführen.

Um weitere Informationen über die koordinativen Fähigkeiten der methoxy-substituierten Äthylene zu erhalten, haben wir nun auch Komplexe untersucht, in denen 2 Methoxyolefin-Liganden in einem einkernigen Komplex *cis*-ständige Positionen besetzen. Als Modell wurde der Komplex (Acetylacetonato)bis(olefin)rhodium gewählt, weil die Stammverbindung (acac)Rh(C₂H₄)₂²⁾ als koordinativ ungesättigtes

¹⁾ I. Mitteil.: M. Herberhold, G. O. Wiedersatz und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. 104, 209 (1976).

²⁾ R. Cramer, J. Amer. Chem. Soc. 86, 217 (1964).

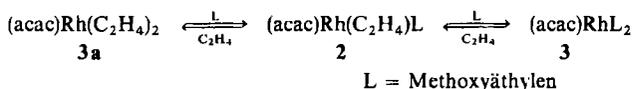
16-Elektronensystem leicht Olefinaustauschreaktionen eingeht^{2,3,4}). Bei der Umsetzung von $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ mit Methoxyäthylenen waren demnach 2 Reihen von π -Komplexen zu erwarten: zum einen gemischte Komplexe $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}$ (**2**), die neben einem Äthylen- einen Methoxyäthylen-Liganden L enthalten, zum andern die vollständig substituierten Derivate des Typs $(\text{acac})\text{RhL}_2$ (**3**) mit zwei gleichen Olefinliganden L.

1: $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$.2: $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}$.3: $(\text{acac})\text{RhL}_2$

Olefinligand	L	Komplextyp	$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}^{1)}$	$(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}$	$(\text{acac})\text{RhL}_2$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (a)			1a	2a (= 3a)	3a
$(\text{CH}_3\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ (b)			1b	2b	3b
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}=\text{CH}_2$ (c)			1c	-	-
<i>cis</i> - $(\text{CH}_3\text{O})\text{CH}=\text{CH}(\text{OCH}_3)$ (d)			1d	2d	3d
<i>trans</i> - $(\text{CH}_3\text{O})\text{CH}=\text{CH}(\text{OCH}_3)$ (e)			1e	2e	3e
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}=\text{C}(\text{OCH}_3)_2$ (f)			1f	2f	-

A) Darstellung der Komplexe

Die beiden Äthylen-Liganden der Ausgangsverbindung $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**3a**) lassen sich in Toluol-Lösung schrittweise durch Methoxyäthylene L ersetzen, wenn das abgespaltene Äthylen im Vakuum abgezogen und so eine Verschiebung der Austauschgleichgewichte ermöglicht wird:



Der Olefinaustausch kann nach Cramer²⁾ als $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion klassifiziert werden, bei der das koordinativ ungesättigte 16-Elektronensystem $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ im trigonal-bipyramidalen Übergangszustand des Typs „ $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{L}$ “ die volle 18-Elektronenschale erreicht.

Bei der Umsetzung von $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**3a**) mit den Olefinen L = Methylvinyläther (**b**) und *cis*- bzw. *trans*-Dimethoxyäthylen (**d** bzw. **e**) entsteht in der Regel ein Gemisch der beiden Komplexe des Typs $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}$ (**2**) und $(\text{acac})\text{RhL}_2$ (**3**); das Verhältnis von **2** zu **3** hängt nicht nur vom Molverhältnis der Ausgangsverbindungen und von der Reaktionsdauer, sondern auch von der Natur des Methoxyolefins ab. So ist der Methyl-

³⁾ R. Cramer, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 4621 (1967).

⁴⁾ R. Cramer und G. S. Reddy, Inorg. Chem. **12**, 346 (1973).

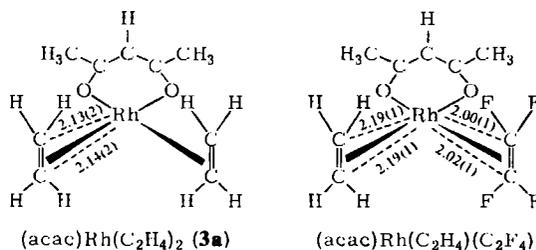
vinyläther-Komplex $(\text{acac})\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)(\text{MeOCH}=\text{CH}_2)$ (**2b**) schwierig in reiner Form zu erhalten, weil er leicht zum vollständig substituierten **3b** weiterreagiert. Andererseits bleibt die Umsetzung von **3a** mit Tetramethoxyäthylen (**f**) auf der Stufe des Monosubstitutionsproduktes $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)[(\text{MeO})_2\text{C}=\text{C}(\text{OMe})_2]$ (**2f**) stehen. Es liegt nahe, sterische Argumente für die geringere Reaktivität des persubstituierten Olefins Tetramethoxyäthylen anzuführen; es ist jedoch bemerkenswert, daß auch perfluorierte Olefine wie Tetrafluoräthylen^{5,6} oder Hexafluor-Dewarbenzol⁷) nur einen einzigen C_2H_4 -Liganden in **3a** ersetzen.

Mit dem stark polaren 1,1-Dimethoxyäthylen (**c**) konnten keine Äthylen-Liganden aus $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**3a**) verdrängt werden. Offensichtlich ist eine π -Komplexbildung des 1,1-Dimethoxyäthylens wenig begünstigt, obwohl zwei – allerdings wenig beständige – Komplexe der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2[(\text{MeO})_2\text{C}=\text{CH}_2]$ (**1c**)¹ und *trans*- $[(\text{MeO})_2\text{C}=\text{CH}_2]\text{PtCl}_2\text{py}$ ($\text{py} = \text{Pyridin}$)⁸) bekannt sind.

Die Methoxyäthylen-Rhodiumkomplexe des Typs **2** bzw. **3** sind gelbe, kristalline Verbindungen, die im festen Zustand einigermaßen luft- und lichtbeständig sind. Wenn die Komplexe in Form von sehr feinem Kristallpulver vorliegen, zersetzen sie sich im Hochvakuum im Laufe einiger Tage unter Schwarzfärbung.

B) Struktur der Komplexe

Wie die Röntgenstrukturanalysen an $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**3a**) und $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_2\text{F}_4)$ gezeigt haben⁹, sind Verbindungen des Typs $(\text{acac})\text{Rh}(\text{olefin})_2$ planare, vierfach koordinierte Rhodium(I)-Komplexe (dsp^2) mit einer ebenen $(\text{acac})\text{Rh}$ -Einheit. Im kristallinen Zustand stehen die Olefinliganden mit ihrer $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung nahezu senkrecht zur Koordinationsebene; bei den symmetrisch gebauten Olefinen Äthylen und Tetrafluoräthylen liegt der Mittelpunkt der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen in dieser Ebene⁹.



Eine analoge Struktur mit symmetrisch koordinierten Olefinliganden kann auch für die hier dargestellten Komplexe des *cis*- bzw. *trans*-Dimethoxyäthylens und des Tetramethoxyäthylens (**2d, e, f** und **3d, e**) erwartet werden. Bei Komplexen mit monosubstituierten Äthylenen (wie Methylvinyläther) sollte dagegen das Zentrum der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung nicht mehr innerhalb der Koordinationsebene liegen; in der Tat zeigen

⁵) R. Cramer und G. W. Parshall, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1392 (1965).

⁶) G. W. Parshall und F. N. Jones, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5356 (1965); vgl. auch A. C. Jarvis und R. D. W. Kemmitt, J. Organomet. Chem. **81**, 415 (1974).

⁷) D. J. Cook, M. Green, N. Mayne und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A **1968**, 1771.

⁸) M. Herberhold und G. O. Wiedersatz, noch unveröffentlicht.

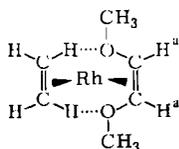
⁹) J. A. Evans und D. R. Russell, Chem. Commun. **1971**, 197.

die ähnlich gebauten Allenkomplexe $(\text{acac})\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{C}=\text{CMe}_2)^{10)}$ und $(\text{acac})\text{Rh}(\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{CMe}_2)^{11)}$ erhebliche Unterschiede in den Rh-C-Abständen zwischen dem Metall und der koordinierten C=C-Doppelbindung sowie eine deutliche Neigung der C=C-Achse relativ zur Koordinationsebene.

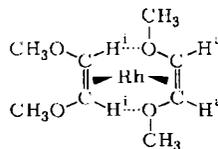
Von besonderem Interesse ist die Tatsache, daß der Akzeptorligand Tetrafluoräthylen in $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_2\text{F}_4)$ deutlich fester gebunden ist als der Ligand Äthylen, der im Vergleich zum unsubstituierten $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2^9)$ oder zum Diolefinkomplex $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})$ ($\text{C}_8\text{H}_{12} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$; Rh-C 2.103 Å)¹²⁾ gelockert erscheint.

Zur Charakterisierung der Methoxyäthylen-Komplexe $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}$ (**2**) und $(\text{acac})\text{RhL}_2$ (**3**) eignen sich besonders die ¹H-NMR-Spektren (Tab.). Die Spektren sind temperaturabhängig, weil die Olefine in Lösung nicht mehr wie im Kristall starr angeordnet sind, sondern nach Überwindung einer Aktivierungsschwelle propellerartig um die Rhodium-Olefin-Bindung als Achse rotieren können. Eine derartige Olefinrotation wurde von Cramer und Mitarb. am Beispiel des koordinativ gesättigten 18-Elektronenkomplexes $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (Cp = Cyclopentadienyl) erstmals nachgewiesen²⁾ und später an vielen weiteren $\text{CpRh}(\text{olefin})_2$ -Systemen^{2, 13, 14, 4)} untersucht. Im Falle der koordinativ ungesättigten 16-Elektronenkomplexe $(\text{acac})\text{Rh}(\text{olefin})_2$ könnten im Prinzip auch intermolekulare Austauschprozesse für die Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren verantwortlich sein. Die intramolekulare Rotation der Olefinliganden läßt sich jedoch daran erkennen, daß in einigen Fällen auch im Hochtemperaturbereich der Spektren die charakteristische ¹⁰³Rh-¹H-Spin-Spin-Kopplung zu beobachten ist, die den Verbleib des Olefins in der Koordinationssphäre des Metalls anzeigt.

Der *cis*-Dimethoxyäthylen-Komplex **3d** besitzt im ¹H-NMR-Spektrum in [D₆]-Aceton bei Raumtemperatur zwei weit getrennte, breite Absorptionen für die olefinischen Protonen ($\delta = 4.36$ und 5.25 ppm) und ein Singulett für die Methoxyprotonen ($\delta = 3.80$ ppm). Beim Abkühlen entwickeln sich aus den Olefinsignalen Dubletts ($J(^{103}\text{Rh}, ^1\text{H})$ 3.2 bzw. 3.5 Hz bei 0°C), gleichzeitig spaltet das Methoxysingulett in 2 Signale auf. Unterhalb etwa 0°C wird auch das Methylsingulett des Acetylacetonat-Liganden aufgespalten. Nach diesen Veränderungen des ¹H-NMR-Spektrums (in [D₆]Aceton) müssen die Olefinliganden in $(\text{acac})\text{Rh}[\text{cis}-(\text{CH}_3\text{O})\text{CH}=\text{CH}(\text{OCH}_3)]_2$ (**3d**) bei tiefer Temperatur so angeordnet sein, daß die beiden Methylgruppen des Acetylacetonat-Restes in unterschiedlicher Umgebung vorliegen. In Übereinstimmung mit früheren



Tieftemperatur-Anordnung
der Olefinliganden in **2d**



Tieftemperatur-Anordnung
der Olefinliganden in **3d**

¹⁰⁾ P. Racanalli, G. Pantini, A. Immirzi, G. Allegra und L. Porri, Chem. Commun. 1969, 361.

¹¹⁾ T. G. Hewitt, K. Anzenhofer und J. J. de Boer, Chem. Commun. 1969, 312; T. G. Hewitt und J. J. de Boer, J. Chem. Soc. A 1971, 817.

¹²⁾ P. A. Tucker, W. Scutcher und D. R. Russel, Acta Crystallogr. B 31, 592 (1975).

¹³⁾ R. Cramer, J. B. Kline und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2519 (1969).

¹⁴⁾ R. Cramer und J. J. Mrowca, Inorg. Chim. Acta 5, 528 (1971).

Tab.: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**2**) und $(\text{acac})\text{RhL}_2$ (**3**) (δ in ppm)^{a)}

Verbindung	Acetylacetonat-Ligand $\delta(\text{=CH-})$	Äthylen $\delta(\text{C}_2\text{H}_4)$	Olefin-Liganden Methoxyäthylen $\delta(\text{olefin})$	Freies Olefin ^{b)} $\delta(\text{olefin})$
L = Äthylen $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (3a)	5.41	2.88 ^{b)}	—	5.37
L = Methylvinyläther ^{c)} $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (2b)	5.36	≈ 2.85	d)	6.54 (H ¹) 3.95 (H ²) 4.15 (H ³)
$(\text{acac})\text{RhL}_2$ (3b)	5.32	—	≈ 6.05 (H ^{1,e)} ≈ 2.45 (H ^{2,f)} ≈ 1.6 (H ³)	3.73 3.78
L = <i>cis</i> -Dimethoxyäthylen $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (2d)	5.29	2.77 ^{b)}	5.23 ^{l)}	5.24
$(\text{acac})\text{RhL}_2$ (3d)	5.20	—	4.36 ^{b,j)} 5.25 ^{b,k)}	3.70 3.80
L = <i>trans</i> -Dimethoxyäthylen $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (2e)	5.34	≈ 3.0 ^{b)}	≈ 4.5 ≈ 6.0	6.28
$(\text{acac})\text{RhL}_2$ (3e)	5.34	—	4.54 ^{m)} 6.14 ⁿ⁾	3.42
L = Tetramethoxyäthylen $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (2f)	5.30	≈ 3.3 ^{b)}	—	—
			3.51 3.68	3.53

^{a)} In $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, bei der Arbeitstemperatur des Spektrometers ($\approx 35^\circ\text{C}$). — ^{b)} Breit. — ^{c)} Bezifferung der H-Atome: $\text{H}^1\text{C}=\text{C}<\text{H}^2$. — ^{d)} Der Komplex lag im Gemisch mit **3b** vor; für $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_3\text{OCH}=\text{CH}_2)$ (**2b**) konnten die Olefinprotonen des Methylvinyläther-Liganden nicht eindeutig charakterisiert werden. — ^{e)} Kopplungskonstanten (aus dem Aufspaltungsmuster von H¹ in $[\text{D}_6]\text{Toluol}$): $J(\text{H}^1, \text{H}^2)$ 4.6 Hz, $J(\text{H}^1, \text{H}^3)$ 10.2 Hz; $J(\text{Rh}, \text{H}^1)$ 3.0 Hz. — ^{f)} Kopplungskonstanten (aus dem Aufspaltungsmuster von H² in $[\text{D}_6]\text{Toluol}$): $J(\text{H}^2, \text{H}^3)$ 2.0 Hz; $J(\text{Rh}, \text{H}^2)$ 2.4 Hz. — ^{g)} In $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ist bis hinab zu -80°C keine Aufspaltung zu beobachten. — ^{h)} $J(\text{Rh}, \text{H}) \approx 2$ Hz. — ⁱ⁾ $J(\text{Rh}, \text{H}) \approx 3.5$ Hz. — ^{j)} $J(\text{Rh}, \text{H})$ 3.2 Hz (bei 0°C). — ^{k)} $J(\text{Rh}, \text{H})$ 3.5 Hz (bei 0°C). — ^{l)} In $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ist das Signal bei Raumtemp. aufgespalten. — ^{m)} $J(\text{H}, \text{H})$ 7.6 Hz; $J(\text{Rh}, \text{H})$ 2.4 Hz. — ⁿ⁾ $J(\text{H}, \text{H})$ 7.6 Hz; $J(\text{Rh}, \text{H})$ 3.2 Hz.

Zuordnungen^{2, 4, 13, 15)} sollten die „inneren“ Protonen H^i ($\delta = 4.36$ ppm) stärker abgeschirmt sein als die „äußeren“ Protonen H^a ($\delta = 5.25$ ppm).

Im gemischten (Äthylen)(*cis*-dimethoxyäthylen)-Komplex **2d** tritt bei Raumtemperatur in $[D_6]$ Aceton nur das Signal der weniger abgeschirmten Protonen H^a in Erscheinung ($\delta = 5.23$ ppm); dies läßt auf eine Struktur schließen, bei der die Methoxygruppen „innen“ stehen. Es ist durchaus denkbar und anhand von Molekülmodellen plausibel, daß die Tieftemperaturkonformationen der Komplexe **2d** und **3d** durch Wasserstoffbrücken stabilisiert werden, die sich zwischen dem Sauerstoff der Methoxygruppen und den inneren Protonen H^i des benachbarten Olefinliganden ausbilden^{*}. Der Äthylen-Ligand in **2d** zeigt bei Raumtemperatur das für freie Rotation charakteristische Dublett ($\delta = 2.77$ ppm, $J(^{103}\text{Rh}, ^1\text{H}) \approx 2$ Hz).

Eine ausführliche Diskussion der Olefinrotation, die bei den hier beschriebenen Rhodiumkomplexen des Typs **2** und **3** in $[D_8]$ Toluol-Lösung beobachtet wird, soll in einer künftigen Arbeit gegeben werden¹⁶⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung unserer Untersuchungen sehr verbunden; der Firma Dynamit Nobel AG, Lülsdorf, danken wir für die Überlassung der Olefine *cis*- und *trans*-Dimethoxyäthylen.

Experimenteller Teil

Die ^1H -NMR-Spektren wurden bei Raumtemp. auf den Geräten Varian A 60 bzw. Varian EM 360 in $[D_6]$ Aceton oder $[D_8]$ Toluol aufgenommen. Für die Messung der Hoch- und Tieftemperaturspektren stand das Gerät Jeol C 60 HL zur Verfügung.

Die Ausgangsverbindung (acac)Rh(C_2H_4)₂ (**3a**) wurde nach Literaturvorschrift²⁾ aus $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ auf dem Wege über $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ ¹⁷⁾ dargestellt. Einzelheiten über die Gewinnung, Reinigung und ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-spektroskopische Charakterisierung der Methoxyolefine (**b-f**) können einer früheren Arbeit¹⁸⁾ entnommen werden.

Alle Untersuchungen wurden unter gereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei und N_2 -gesättigt.

Die neu dargestellten Komplexe der Zusammensetzung (acac)Rh(C_2H_4)L (**2**) und (acac)RhL₂ (**3**) zeigten im Massenspektrum (Atlas CH 4, Ofen-Ionenquelle TO 4) stets das erwartete Molekülion. In den gemischten Komplexen **2** wird das Methoxyäthylen leichter abgespalten als das unsubstituierte Äthylen.

1. (Acetylacetonato)(äthylen)(methylvinyläther)rhodium (**2b**) und (Acetylacetonato)bis(methylvinyläther)rhodium (**3b**): 0.70 g (2.7 mmol) (acac)Rh(C_2H_4)₂ (**3a**) und ca. 3 ml Methylvinyläther (**b**) wurden unter Eiskühlung in 80 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde unter etwas vermindertem Druck 10 min gerührt, dann auf 2–3 ml eingeeengt, mit 30 ml Pentan versetzt und auf -78°C (Methanol/Trockeneis) gekühlt. Dabei fiel hauptsächlich **3b** aus, das durch mehrmalige Umkristallisation aus Pentan weiter gereinigt werden kann. Das Filtrat wurde eingeeengt, wieder

^{*} Anmerkung bei der Korrektur (6. 9. 1976): Hinweise auf Wasserstoffbrücken konnten bisher nicht gefunden werden. Die beobachteten Tieftemperaturkonformationen lassen sich jedoch auch durch die elektrostatische Abstoßung der freien Elektronenpaare erklären, die an den Sauerstoffatomen des Acetylacetonat-Liganden bzw. an den Methoxy-Substituenten der Olefine vorhanden sind¹⁶⁾.

¹⁵⁾ Vgl. auch J. Āriž und K. Bouchal, J. Organomet. Chem. **64**, 255 (1974).

¹⁶⁾ M. Herberhold, C. G. Kreiter und G. O. Wiedersatz, J. Organomet. Chem., im Druck.

¹⁷⁾ R. Cramer, Inorg. Chem. **1**, 722 (1962).

¹⁸⁾ M. Herberhold, G. O. Wiedersatz und C. G. Kreiter, Z. Naturforsch. **B31**, 35 (1976).

mit Pentan versetzt und nach Kühlung auf -78°C von erneut ausgefälltem **3b** abgetrennt. Durch wiederholte fraktionierte Kristallisation konnte **2b** in der löslichen Phase angereichert und schließlich rein erhalten werden, da **3a** unter den angegebenen Reaktionsbedingungen fast vollständig abreagiert hatte. Die Ausbeute an **2b** + **3b** (bezogen auf eingesetztes **3a**) beträgt etwa 80%, jedoch können die relativen Anteile von **2b** und **3b** sehr stark variieren.

2b: Zers. $\approx 114^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Rh}$ (288.2) Ber. C 41.68 H 5.95 Gef. C 41.39 H 5.98

3b: Schmp. 104°C .

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Rh}$ (318.2) Ber. C 41.52 H 6.02 Gef. C 41.44 H 6.00

2. (*Acetylacetonato*)(*äthylen*)(*cis*-1,2-dimethoxyäthylen)rhodium (**2d**) und (*Acetylacetonato*)bis(*cis*-1,2-dimethoxyäthylen)rhodium (**3d**): Eine Lösung von 1.40 g (5.4 mmol) (acac)Rh(C₂H₄)₂ (**3a**) und 1 ml (10.7 mmol) *cis*-1,2-Dimethoxyäthylen (**d**) in 150 ml Toluol wurde 4 h bei Raumtemp. unter 5–10 Torr (Ölpumpen-Vak.) gerührt. Im Laufe der Reaktion wurde das Vakuum immer wieder erneuert. Die Reaktionslösung wurde dann zur Trockne gebracht; der Rückstand wurde bei Raumtemp. i. Hochvak. vorsichtig getrocknet und so zugleich von der Hauptmenge des verbliebenen **3a** befreit. Ausb. an Rohkomplex (**2d** + **3d**) etwa 80%, bez. auf eingesetztes **3a**. Das Komplexgemisch wurde schließlich durch fraktionierte Kristallisation aus Diäthyläther in die beiden Komponenten **3d** (schwerer löslich) und **2d** getrennt, und die beiden Komplexe wurden separat weiter gereinigt, bis NMR-spektroskopisch reine Proben vorlagen.

2d: Zers. $115-118^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Rh}$ (318.2) Ber. C 41.52 H 6.02 Gef. C 41.53 H 6.08

3d: Zers. 126°C .

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{Rh}$ (378.2) Ber. C 41.28 H 6.13 Gef. C 41.16 H 6.12

3. (*Acetylacetonato*)(*äthylen*)(*trans*-1,2-dimethoxyäthylen)rhodium (**2e**) und (*Acetylacetonato*)bis(*trans*-1,2-dimethoxyäthylen)rhodium (**3e**) wurden analog wie **2d** und **3d** erhalten. Rohausb. an **2e** + **3e** ca. 75%.

2e: Zers. $85-87^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Rh}$ (318.2) Ber. C 41.52 H 6.02 Gef. C 41.27 H 6.20

3e: Zers. $121-123^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{Rh}$ (378.2) Ber. C 41.28 H 6.13 Gef. C 41.04 H 6.08

4. (*Acetylacetonato*)(*äthylen*)(*tetramethoxyäthylen*)rhodium (**2f**): Die Lösung von 1.40 g (5.4 mmol) (acac)Rh(C₂H₄)₂ (**3a**) und 3 ml (ca. 21 mmol) Tetramethoxyäthylen (**f**) in 150 ml Toluol wurde unter 5–10 Torr (Ölpumpen-Vak.) 24 h gerührt, wobei vor allem in den ersten Stunden das Vakuum des öfteren vorsichtig erneuert wurde. Die Reaktionslösung wurde zur Trockne gebracht, das gelbbraune Rohprodukt **2f** wurde mehrmals aus Diäthyläther umkristallisiert und i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet. Ausb. 1.74 g (85%), Zers. 127°C .

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{Rh}$ (378.2) Ber. C 41.28 H 6.13 Gef. C 41.06 H 5.78