

Neutrale (η -Allyl)(η -1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-Komplexe

Hans-Otto Stühler und Jörn Müller*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 26. Juli 1978

Durch Umsetzung von $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ (COD = 1,5-Cyclooctadien) (**1**) mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ in Gegenwart acyclischer konjugierter Diene werden neutrale, diamagnetische π -Komplexe der allgemeinen Form $[(\text{COD})\text{Rh}^1(\text{Allyl})]$ (**2–7**) hergestellt, in denen das Zentralmetall eine 16-Elektronen-Valenzschale erreicht. Die Komplexbildung erfolgt regio- und stereoselektiv, in jedem Falle entsteht nur ein Isomeres.

Neutral (η -Allyl)(η -1,5-cyclooctadiene)rhodium(I) Complexes

$[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ (COD = 1,5-cyclooctadiene) (**1**) reacts with $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ in the presence of acyclic conjugated dienes to give neutral, diamagnetic π -complexes of the type $[(\text{COD})\text{Rh}^1(\text{allyl})]$ (**2–7**) in which the central metal achieves a 16-electron valence shell. The complex formation is regio- and stereoselective, only one isomer being produced in any case.

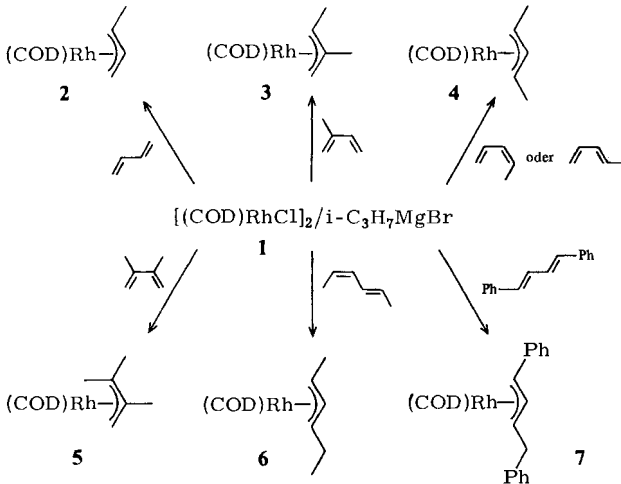
$[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ (COD = 1,5-Cyclooctadien) (**1**) reagiert mit cyclischen Dienen oder Trienen in Gegenwart von Isopropyl-Grignard-Verbindungen unter Bildung von π -Komplexen, die keine weiteren stabilisierenden Gruppen wie z. B. Halogen, CO, Phosphane oder Cyclopentadienyl-Liganden enthalten¹⁾. Bei Reaktionen dieser Art treten Metall- σ -alkyl- bzw. Metallhydrid-Verbindungen als reaktive Zwischenstufen auf^{2, 3)}. Die Cycloolefine werden bei der π -Komplexbildung zumeist durch Anlagerung oder Abspaltung von Wasserstoff derart verändert, daß das Zentralmetall eine hinreichend stabile Elektronen-Valenzschale erhält, die nicht notwendigerweise mit einer Edelgaskonfiguration übereinstimmen muß. So entsteht im System $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}/1,3\text{-Cyclohexadien}$ der diamagnetische 16-Elektronenkomplex (Cyclohexenyl)(cyclooctadien)rhodium(I)¹⁾, während mit 1,3,5-Cyclooctatrien oder Cyclooctatetraen die 18-Elektronensysteme (Cyclooctadien)(cyclooctadienyl)rhodium(I)¹⁾ bzw. (Cyclooctadien)(cyclooctatrienyl)rhodium(I)⁴⁾ gebildet werden, in denen allerdings bei tiefer Temperatur am Rhodium ebenfalls eine 16-Elektronen-Valenzschale vorliegt.

Komplexe mit unvollständiger Elektronen-Valenzschale genießen als Homogenkatalysatoren bzw. Katalysatorzwischenstufen etwa bei der Oligomerisierung acyclischer Olefine großes Interesse⁵⁾. Es lag daher nahe, die oben genannten Untersuchungen auf offenkettige Diene auszudehnen, um Aufschluß über die Art der Koordination des Olefins am Zentralmetall zu gewinnen.

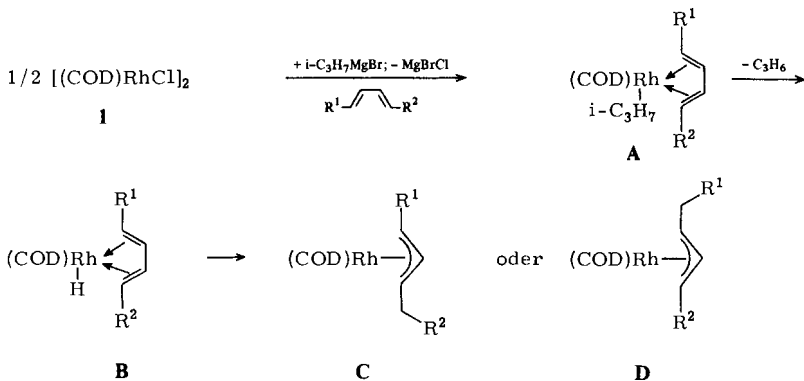
Präparative Ergebnisse

In Schema 1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt, die bei Umsetzungen von $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ ⁶⁾ (**1**) mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ in Gegenwart verschiedener konjugierter Diene in Ether resultierten. Wie bei unseren früheren Untersuchungen zur Isopropyl-Grignard-Synthese ließen sich auch hier durch UV-Bestrahlung deutliche Ausbeutesteigerungen erzielen. Bei allen Reaktionen wird im neu eintretenden Liganden durch Anlagerung eines H-Atoms je eine Allylstruktur ausgebildet, während der COD-Ligand unbeeinflusst bleibt. In den neuen, gelben, diamagnetischen Komplexen **2–7** erreicht das Zentralatom so eine 16-Elektronen-Valenzschale. Der Grundkörper dieser Verbindungsreihe, auf anderem Wege synthetisiertes (Allyl)(1,5-cyclooctadien)rhodium(I), ist seit längerem bekannt⁷⁾.

Schema 1. Grignard-Reaktionen von $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ mit konjugierten Dienen



Schema 2. Mechanismus der Komplexbildung



Besonderes Interesse beansprucht die Tatsache, daß bei allen Umsetzungen lediglich ein Produkt entsteht, obwohl jeweils mindestens zwei Isomere denkbar sind. Hierzu sei der Mechanismus der Komplexbildung näher betrachtet (Schema 2).

Die aus **1** zunächst gebildete instabile Alkylzwischenstufe, an die bereits das konjugierte Dien koordiniert sein dürfte (**A**), zerfällt unter β -Eliminierung zum Hydridkomplex **B**. Bei der nachfolgenden Umlagerung unter Übertragung des Hydridwasserstoffs auf das Dien können grundsätzlich die Alternativen **C** und **D** entstehen. In den Fällen der symmetrischen Liganden 1,3-Butadien, 1,4- bzw. 2,3-Dimethyl- und 1,4-Diphenyl-1,3-butadien sind diese Möglichkeiten ununterscheidbar. Bei den unsymmetrischen Olefinen Isopren und *cis*- bzw. *trans*-Piperylen erfolgt dagegen die H-Übertragung regioselektiv auf die sterisch am wenigsten gehinderte Position des 1,3-Diens (vgl. Schema 1).

Bei 1-mono- und 1,3-disubstituierten π -Allylliganden existiert darüber hinaus die Möglichkeit der *syn-anti*-Isomerie. So sind im einfachsten Falle von Komplex **2** zwei räumliche Anordnungen denkbar.



Im allgemeinen werden bei Synthesen von 1-Methylallyl-Komplexen beide Formen nebeneinander gebildet, wobei die sterisch weniger anspruchsvolle *syn*-Form überwiegt; das *anti*-Isomere läßt sich meist durch Erwärmen in die thermodynamisch stabilere *syn*-Struktur umwandeln^{8,9)}. Die Grignard-Synthesen in Schema 1 verlaufen dagegen stereoselektiv, d. h. es kommt ausschließlich zur Bildung der *syn*-Isomeren (im Komplex **5** muß allerdings ein Methylsubstituent zwangsläufig die *anti*-Position besetzen). Das Beispiel der Synthese von **4** beweist überdies, daß *cis-trans*-Isomerie im eingesetzten Dien auf die Stereoselektivität der Reaktion ohne Einfluß ist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Regio- und die Stereoselektivität dieser Reaktionen zum selben Effekt führen: Die sterische Hinderung in den entstandenen Komplexen ist minimal.

¹H-NMR-Spektren

Im Gegensatz zu den wenig charakteristischen IR-Spektren liefern die Kernresonanzspektren eindeutige Aussagen über die Konstitution der Komplexe **2**–**7**. Die Daten sind in der Tabelle zusammengefaßt. Es seien lediglich einige charakteristische Punkte herausgegriffen.

In der Regel ist nur das zentrale Proton H^a der Allylgruppe durch Wechselwirkung mit dem Kernspin $I = 1/2$ des ¹⁰³Rh-Kerns weiter aufgespalten ($J_{\text{H}^a-\text{Rh}} = 2.5 - 3$ Hz). Bei **5** zeigt die CH₃-Gruppe in *a*-Position diese Kopplung ebenfalls, während sie bei **3** nicht beobachtet wird.

Die Signale der Protonen bzw. Methylgruppen in *anti*-Position (*c*, *c'*) sind gegenüber denen in *syn*-Stellung (*b*, *b'*) deutlich nach höherem Feld verschoben als Folge der starken Abschirmung durch das Metallzentrum. So tritt etwa die *anti*-CH₃-Gruppe in **5** bei ungewöhnlich hohem Feld ($\tau = 9.15$) in Resonanz, während die Methylsignale ansonsten bei $\tau = 8.3 - 8.6$ erscheinen.

Die Resonanzen der olefinischen Protonen H¹ des COD-Liganden reagieren empfindlich auf die Symmetrie des Rh-Allyl-Teils. Lediglich bei **4** existiert eine Symmetrieebene, demgemäß erscheinen nur zwei relativ breite und wenig strukturierte Signale. Bei allen anderen Komplexen fehlt die

Tab.: ¹H-NMR-Daten (C₆D₆) der [(COD)Rh(Allyl)]-Komplexe 2–7 (τ-Werte)

Komplex	a	b	b'	c	c'	H ¹	H ²	H ³	Kopplungs- konstanten
2 a = b' = c = c' = H b = CH ₃	5.1 (m)	8.6 (d)	6.9 (dd)	7.2–8.0 (m)		4.5–6.3 (b)	7.9 (m)	8.25 (m)	$J_{ac} \approx J_{ac'} \approx 12 \text{ Hz}$ $J_{ab'} = 7 \text{ Hz}$ $J_{bc} = 6 \text{ Hz}$ $J_{bc} = 5 \text{ Hz}$ $J_{b'e'} \approx 2 \text{ Hz}$
3 a = b = CH ₃ b' = c = c' = H	8.5 (s)	8.55 (d)	7.0 (d)	7.4–8.0 (m)		4.8–6.4 (b)	7.8 (m)	8.2 (m)	$J_{ac} = J_{ac'} = 12 \text{ Hz}$ $J_{bc} = J_{b'e'} = 6 \text{ Hz}$
4 a = c = c' = H b = b' = CH ₃	4.95 (td)	8.4 (d)		7.6 (sext)		5.6 (b, 2H) 5.9 (b, 2H)	7.8 (m)	8.1 (m)	$J_{bc} = 3 \text{ Hz}$
5 a = b = c = CH ₃ b' = c' = H	8.3 (d)	8.4 (s)	7.15 (d)	9.15 (s)	8.25 (?)	5.1 (b, 1H) 5.3 (b, 1H) 6.1 (b, 2H)	7.8 (m)	8.2 (m)	$J_{ac} = J_{ac'} = 12 \text{ Hz}$ $J_{bc} = J_{b'e'} = 6 \text{ Hz}$
6 a = c = c' = H b = C ₂ H ₅ b' = CH ₃	4.9 (td)	8.1 (m) 8.9 (t)	8.45 (d)	7.6 (m)		5.3–6.1 (b)	7.85 (m)	8.15 (m)	$J_{ac} = J_{ac'} = 12 \text{ Hz}$ $J_{b'e'} = 6 \text{ Hz}$ $J_{CH_2CH_3(b)} = 9 \text{ Hz}$
7 a = c = c' = H b = CH ₂ C ₆ H ₅ b' = C ₆ H ₅	4.15 (td)	6.9 (d, CH ₂) 2.85 (m, 2 C ₆ H ₅)		7.15 (dt)	6.7 (d)	5.4–6.0 (b, 3H) 6.5 (b, 1H)	7.9 (m)	8.3 (m)	$J_{ac} = J_{ac'} = 12 \text{ Hz}$ $J_{bc} = 6 \text{ Hz}$

2, 3: Jeol C 60 HL, 60 MHz.

4–7: Varian EM 390, 90 MHz.

Symmetrieebene, für H^1 beobachtet man entsprechend drei bis vier breite Signale, die teilweise ineinander übergehen. Eine Rotation des COD-Liganden um die Rh–COD-Bindungsachse ist wie bei anderen 16-Elektronen-Rh-COD-Komplexen¹⁾ auszuschließen. In keinem Falle wurde Temperaturabhängigkeit des 1H -NMR-Spektrums gefunden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten müssen unter gereinigtem Schutzgas und unter Verwendung sauerstofffreier, absoluter Lösungsmittel durchgeführt werden.

1. (1,5-Cyclooctadien)(1-methylallyl)rhodium(I) (2): Zu 0.98 g (2 mmol) **1** und 20 ml Ether kondensiert man bei $-78^\circ C$ ca. 15 ml 1,3-Butadien. Sodann tropft man eine Grignard-Lösung aus 0.19 g (8 mmol) Mg und 1 ml $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ in 30 ml Ether im Verlauf von 10 min zu. Die ursprünglich orange Farbe des Gemisches schlägt nach Zitronengelb um; man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen und rührt 2 h. Nach Absieden des überschüssigen Butadiens und Abziehen des Solvens wird i. Hochvak. getrocknet. Den Rückstand eluiert man dreimal mit 50 ml Pentan und filtriert über Al_2O_3 (5% H_2O), engt die orange Lösung ein und erhält durch Kristallisation bei $-78^\circ C$ 2 in Gestalt analysenreiner, hellgelber Kristalle. Ausb. 0.709 g (67%); Schmp. $28-30^\circ C$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{Rh}$ (266.2) Ber. C 54.15 H 7.19
Gef. C 54.36 H 7.20 Molmasse 266 (MS)

2. (1,5-Cyclooctadien)(1,2-dimethylallyl)rhodium(I) (3): Zu 0.98 g (2 mmol) **1** und 20 ml Ether gibt man bei $-78^\circ C$ 4 ml Isopren in 10 ml Ether und fügt eine Grignard-Lösung aus 0.19 g Mg und 1 ml $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ in 30 ml Ether zu. Man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen und bestrahlt 3.5 h unter Kühlen des Kolbens mit Leitungswasser mit UV-Licht (Hg-Hochdruckbrenner Q 81, Fa. Heraeus, Hanau). Nach Abziehen von überschüssigem Dien und Solvens wird i. Hochvak. getrocknet, der Rückstand dreimal mit 50 ml Pentan eluiert und über Al_2O_3 (5% H_2O) filtriert. Nach Einengen der erhaltenen Lösung wird an Al_2O_3 (5% H_2O) bei $-30^\circ C$ mit Pentan chromatographiert. Aus der gelben Zone erhält man nach Abziehen des Solvens 0.765 g (68%) **3** in Form einer nicht kristallisierbaren, leichtbeweglichen, gelbbraunen Flüssigkeit.

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{Rh}$ (280.2) Ber. C 55.72 H 7.55
Gef. C 55.73 H 7.59 Molmasse 280 (MS)

3. (1,5-Cyclooctadien)(1,3-dimethylallyl)rhodium(I) (4): Umsetzung und Aufarbeitung wie bei 2. unter Einsatz von 2 ml 1,3-*cis*- oder 1,3-*trans*-Pentadien. Bestrahlung 4.5 h. Nach Kristallisation bei $-78^\circ C$ erhält man 1.07 g (96%) zitronengelbes **4**; Schmp. $\approx 30^\circ C$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{Rh}$ (280.2) Ber. C 55.72 H 7.55
Gef. C 55.49 H 7.65 Molmasse 280 (MS)

4. (1,5-Cyclooctadien)(1,1,2-trimethylallyl)rhodium(I) (5): Umsetzung und Aufarbeitung wie bei 2. unter Verwendung von 1 ml 2,3-Dimethyl-1,3-butadien. Bestrahlung 5 h. Nach Kristallisation bei $-78^\circ C$ erhält man 0.546 g (47%) gelbes **5**; Schmp. $\approx 24^\circ C$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{Rh}$ (294.2) Ber. C 57.15 H 7.88
Gef. C 56.44 H 7.93 Molmasse 294 (MS)

5. (1,5-Cyclooctadien)(1-ethyl-3-methylallyl)rhodium(I) (6): Umsetzung und Aufarbeitung wie bei 2. unter Verwendung von 1 ml 2-cis,4-trans-Hexadien. Bestrahlung 4 h. Nach Kristallisation bei -78°C erhält man 0.760 g (55%) gelbes 6; Schmp. $\approx 7^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{Rh}$ (294.2) Ber. C 57.15 H 7.88

Gef. C 57.61 H 7.95 Molmasse 294 (MS)

6. (1-Benzyl-3-phenylallyl)(1,5-cyclooctadien)rhodium(I) (7): Umsetzung und Aufarbeitung analog 2. unter Einsatz von 0.82 g (4 mmol) 1,4-Diphenyl-1,3-butadien. Bestrahlung 4.5 h. Da sich unumgesetztes Diphenylbutadien durch Chromatographie nicht vollständig entfernen läßt, muß 5mal aus Pentan bei -78°C umkristallisiert werden. Man erhält 0.425 g (26%) 7 in Form hellgelber Blättchen; Schmp. 79.5°C (Zers.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{Rh}$ (418.4) Ber. C 68.90 H 6.50

Gef. C 69.33 H 6.54 Molmasse 418 (MS)

Literatur

- ¹⁾ J. Müller, H.-O. Stühler und W. Goll, Chem. Ber. **108**, 1074 (1975).
- ²⁾ J. Müller, W. Holzinger und F. H. Köhler, Chem. Ber. **109**, 1222 (1976).
- ³⁾ J. Müller und B. Mertschen, Chem. Ber. **105**, 3346 (1972), dort weitere Lit.
- ⁴⁾ J. Müller, H.-O. Stühler, G. Huttner und K. Scherzer, Chem. Ber. **109**, 1211 (1976).
- ⁵⁾ Vgl. z. B. P. Heimbach, Angew. Chem. **85**, 1035 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 975 (1973).
- ⁶⁾ J. Chatt und L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. **1957**, 4735.
- ⁷⁾ A. Kasahara und K. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 634 (1966).
- ⁸⁾ C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. **92**, 6785 (1970).
- ⁹⁾ H. L. Clarke, J. Organomet. Chem. **80**, 155 (1974).

[277/78]