

## Notizen

### Kristallstruktur von (1,2:5,6- $\eta$ -1,5-Cyclooctadien)(1-3- $\eta$ -1,4-cyclooctadienyl)rhodium(I)

Joachim Pickardt\* und Hans-Otto Stühler

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

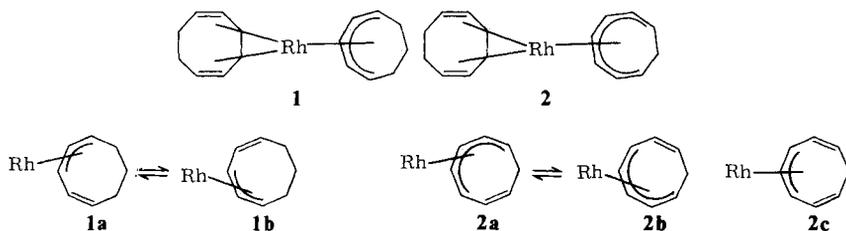
Eingegangen am 31. Oktober 1979

#### Crystal Structure of (1,2:5,6- $\eta$ -1,5-Cyclooctadiene)(1-3- $\eta$ -1,4-cyclooctadienyl)rhodium(I)

The crystal structure of the title compound **1** was determined from single crystal X-ray data and refined to an *R*-value of 0.047. The rhodium atom forms one tetrahapto and one trihapto bond with its ligands and exhibits a 16 electron configuration.

[(COD)RhCl]<sub>2</sub> (COD = 1,5-Cyclooctadien) reagiert mit offenkettigen oder cyclischen Dienen in Gegenwart von Isopropyl-Grignard-Verbindungen unter Bildung von  $\pi$ -Komplexen der Art [(COD)Rh(Allyl)] bzw. [(COD)Rh(Cycloenyl)], die diamagnetische 16-Valenzelektronensysteme darstellen<sup>1,2)</sup>. Dagegen entstehen mit 1,3,5-Cyclooctatrien oder Cyclooctatetraen die 18-Elektronensysteme (Cyclooctadien)(cyclooctadienyl)rhodium(I) (**1**)<sup>2)</sup> bzw. (Cyclooctadien)(cyclooctatrienyl)rhodium(I) (**2**)<sup>3)</sup>.

Wir zeigten im Falle von **2** mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, daß der Cyclooctatrienylring bei Raumtemperatur eine Bewegung ausführt, die sich durch die Grenzsituationen **2a** und **2b** charakterisieren läßt, wodurch am Rh-Atom jeweils eine 18-Elektronenkonfiguration ausgebildet wird. Bei tiefer Temperatur ist der C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>-Ligand hingegen nur noch über das zentrale Allylsystem an das Rhodium gebunden (**2c**); es liegt also am Zentralmetall eine 16-Elektronen-Valenzschale vor<sup>3)</sup>.



Dagegen war bei **1** wegen der schlechten Löslichkeit keine zweifelsfreie Klärung möglich, ob bei tiefer Temperatur eine 16-Elektronenkonfiguration vorliegt. Wir haben die Befunde dahingehend gedeutet, daß der C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>-Ligand eine Bewegung ausführt, deren Grenzsituationen durch die Formeln **1a** und **1b** wiedergegeben werden können. Bei tiefer Temperatur sollte eine dieser Formen eingefroren sein; es läge dann ein reines 16-Elektronensystem am Rhodium vor<sup>2)</sup>.

Im Kristall sollte diese Bewegung des Liganden erschwert sein. Daher haben wir von **1** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Chem. Ber. **113**, 1623 – 1625 (1980)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1980

0009 – 2940/80/0404 – 1623 \$ 02.50/0

1 kristallisiert monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ , mit 2 Molekülen in der Elementarzelle mit den Gitterparametern  $a = 1066.9(7)$ ,  $b = 728.4(2)$ ,  $c = 932.6(6)$  pm und  $\beta = 109.95(4)^\circ$ ;  $\rho_{\text{exp.}} = 1.50$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.54$  g/cm<sup>3</sup>.

Für die Intensitätsmessung wurde ein Kristall der ungefähren Abmessungen  $0.3 \times 0.4 \times 0.45$  mm unter Argon in eine Kapillare eingeschmolzen. Die Messung erfolgte mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer Syntex P2<sub>1</sub>, unter Verwendung von monochromatischer Mo-K $\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator). Es wurden 2083 Reflexe mit  $2\theta \leq 50^\circ$  gemessen, von denen 1079 unabhängige Reflexe mit Intensitäten  $I \geq 2\sigma(I)$  für die Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Daten wurden in üblicher Weise korrigiert, es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt (Syntex XTL-Programm TAPER;  $\mu = 11.0$  cm<sup>-1</sup>). Die Rhodiumposition wurde mit Hilfe einer Patterson-Synthese ermittelt, die Kohlenstoffatome wurden aus Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen erhalten. Die anisotrope Verfeinerung des Rh-Atoms und der C-Atome ergab einen  $R$ -Wert von 0.058. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden unter Annahme tetraedrischer bzw. trigonal-planarer Koordination und C–H-Bindungsabständen von 108 pm berechnet und die Atome mit festen Temperaturfaktoren von  $U = 0.08 \cdot 10^4$  pm<sup>2</sup> dem Strukturmodell hinzugefügt. Der endgültige  $R$ -Wert betrug 0.047. Die Rechnungen wurden mit den Programmen des Syntex XTL-Strukturpakets und mit dem Programm SHELX-76 ausgeführt.

Tab. 1. Atomparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup>)<sup>a,b</sup>

Atom	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Rh	0.7497(3)	0.7500	0.0000(3)	751(3)	428(3)	524(4)	16(8)	351(4)	34(9)
C(1)	0.8299(14)	0.7806(22)	0.8178(14)	852(34)	811(36)	506(31)	-168(35)	363(30)	3(34)
C(2)	0.8752(12)	0.6016(17)	0.8877(13)	538(32)	506(33)	433(31)	289(31)	195(29)	69(31)
C(3)	0.8128(15)	0.4319(21)	0.8415(16)	833(34)	704(35)	689(34)	213(34)	436(31)	77(34)
C(4)	0.7293(14)	0.3767(20)	0.6960(17)	657(34)	585(35)	852(35)	49(34)	322(32)	-94(34)
C(5)	0.8847(14)	0.5076(20)	0.5658(15)	680(34)	609(34)	564(33)	38(34)	267(31)	-80(33)
C(6)	0.5607(15)	0.6145(21)	0.5639(15)	723(35)	777(35)	502(33)	67(35)	102(33)	-47(34)
C(7)	0.5726(15)	0.7084(20)	0.7062(17)	695(35)	679(36)	859(35)	211(34)	68(34)	32(34)
C(8)	0.6850(16)	0.8420(20)	0.7719(15)	1029(36)	740(35)	410(32)	74(35)	117(33)	121(33)
C(9)	0.9112(11)	0.7200(13)	0.2483(12)	455(31)	455(35)	425(30)	-46(31)	145(28)	27(31)
C(10)	0.8123(12)	0.5823(19)	0.2126(14)	864(35)	898(36)	407(32)	-152(35)	262(32)	36(33)
C(11)	0.7005(12)	0.5622(19)	0.2705(16)	854(35)	933(36)	627(35)	-234(35)	65(34)	137(35)
C(12)	0.6123(13)	0.7358(19)	0.2355(15)	742(33)	1010(36)	910(34)	-44(36)	468(31)	-149(36)
C(13)	0.6231(14)	0.8453(16)	0.1074(14)	743(34)	642(34)	636(33)	-76(33)	366(31)	-287(32)
C(14)	0.7084(14)	0.9992(19)	0.1182(15)	898(35)	848(36)	721(34)	165(35)	338(33)	103(35)
C(15)	0.8173(14)	1.0460(19)	0.2611(16)	937(36)	772(36)	811(35)	-150(35)	124(35)	-38(35)
C(16)	0.9113(15)	0.8862(15)	0.3385(15)	763(35)	778(35)	769(35)	-194(35)	98(34)	15(35)

a) Die Koordinaten der H-Atome sind nicht angegeben, da sie aus den C-Positionen berechnet werden können.

b) Der Ausdruck für den Temperaturfaktor lautet:

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + U_{22}k^2b^2 + U_{33}l^2c^2 + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}kib^*c^*)]$$

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß die Bindung des C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>-Liganden im Kristall entsprechend **1a** und **1b** über das Allylsystem (C(1), C(2) und C(8) in Abb. 1) erfolgt, die Rh–C-Abstände (vgl. Tab. 2) liegen zwischen 211 und 224 pm (Mittelwert 217 pm); die Kohlenstoffatome C(3) und C(7) sind mit Abständen von 295 bzw. 276 pm zu weit vom Zentralmetall entfernt, um für eine Bindung in Frage zu kommen.

Die Bindung des Rh-Atoms an den COD-Liganden erfolgt über die Kohlenstoffatome C(9), C–Rh-Bindungsabstand 238 pm, C(10) (223 pm), C(13) (206 pm) und C(14) (224 pm). Die unterschiedlichen C–Rh-Bindungsabstände kommen offenbar durch sterische Effekte zustande. So ist der relativ große Abstand Rh–C(9) von 238 pm durch die Abstoßung der Gruppen C(2)–H und H–C(9) bedingt, die sich genau gegenüber liegen (Abstand der H-Atome etwa 210 pm); gleichzeitig verringert sich der Abstand Rh–C(13) auf 206 pm. Die gegenseitige sterische Beeinflussung der Liganden spiegelt sich, wenn auch in geringerem Maße, beim C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>-Liganden in dem etwas größeren Abstand Rh–C(2) von 224 pm wider.

In **1** bildet das Rh-Atom eine Tetrahapto- und eine Trihapto-Bindung zu seinen Liganden aus und erhält von diesen insgesamt sieben Elektronen. Es weist daher eine 16-Elektronen-Konfiguration auf. Dieser Befund stützt die Deutung der *in Lösung* gewonnenen Ergebnisse der NMR-Spektroskopie.

Die Röntgenstrukturanalyse von **1** ist unseres Wissens das erste Beispiel einer Strukturbestimmung eines Cyclooctadienylmetall-Komplexes.

Tab. 2. Bindungsabstände und -winkel<sup>a)</sup>

Bindungsabstände (pm)						Bindungswinkel (°)			
Bindung	Länge	Bindung	Länge	Bindung	Länge	Atome	Winkel	Atome	Winkel
Rh-C(1)	216	C(1)-C(2)	146	C(9)-C(10)	141	C(1)-C(2)-C(3)	127	C(9)-C(10)-C(11)	128
Rh-C(2)	224	C(2)-C(3)	140	C(10)-C(11)	148	C(2)-C(3)-C(4)	129	C(10)-C(11)-C(12)	111
Rh-C(8)	211	C(3)-C(4)	140	C(11)-C(12)	154	C(3)-C(4)-C(5)	122	C(11)-C(12)-C(13)	114
Rh-C(9)	238	C(4)-C(5)	149	C(12)-C(13)	147	C(4)-C(5)-C(6)	112	C(12)-C(13)-C(14)	126
Rh-C(10)	223	C(5)-C(6)	153	C(13)-C(14)	143	C(5)-C(6)-C(7)	115	C(13)-C(14)-C(15)	122
Rh-C(13)	206	C(6)-C(7)	146	C(14)-C(15)	148	C(6)-C(7)-C(8)	119	C(14)-C(15)-C(16)	116
Rh-C(14)	224	C(7)-C(8)	150	C(15)-C(16)	155	C(7)-C(8)-C(1)	121	C(15)-C(16)-C(9)	119
		C(8)-C(1)	152	C(16)-C(9)	147	C(8)-C(1)-C(2)	122	C(16)-C(9)-C(11)	125

a) Die Standardabweichungen der Bindungslängen betragen etwa 2 pm, die der Winkel etwa 1°.

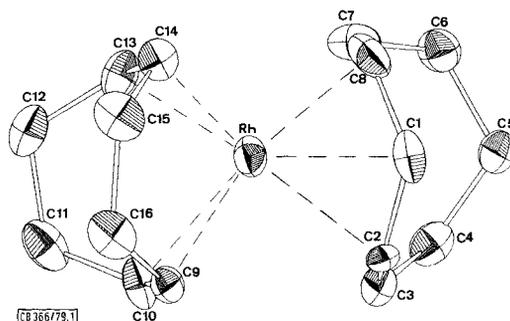


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Moleküls **1**. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber fortgelassen, die Doppelbindung im C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>-Liganden befindet sich zwischen C(3) und C(4)

## Literatur

- 1) H.-O. Stühler und J. Müller, Chem. Ber. **112**, 1359 (1979).
- 2) J. Müller, H.-O. Stühler und W. Goll, Chem. Ber. **108**, 1074 (1975).
- 3) J. Müller, H.-O. Stühler, G. Huttner und K. Scherzer, Chem. Ber. **109**, 1211 (1976).