

REAKTIONEN VON $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ MIT CYCLODIENEN UND LITHIUMORGANYLEN; ÜBERTRAGUNG VON METHYL ODER PHENYL VOM RHODIUM AUF CYCLODIEN-LIGANDEN

JÖRN MÜLLER* und BARBARA PASSON

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

(Eingegangen den 26. November 1982)

Summary

Reactions of $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ (COD = 1,5-cyclooctadiene) with LiR ($\text{R} = \text{CH}_3$; C_6H_5) in the presence of 1,3-cyclohexadiene or COD in hexane yield $[(\text{COD})\text{-}\eta^3\text{-}(5\text{-methyl- or } 5\text{-phenyl-cyclohexenyl})\text{-}]$ and $[(\text{COD})\text{-}\eta^3\text{-}(5\text{-methyl- or } 5\text{-phenyl-cyclooctenyl})\text{-}]$ rhodium, respectively. The ^1H NMR spectra of these complexes prove the CH_3 or C_6H_5 group to take an *endo*-equatorial position at the cycloenyl unit which indicates transfer of R from rhodium onto the diene ligand in the reaction intermediate.

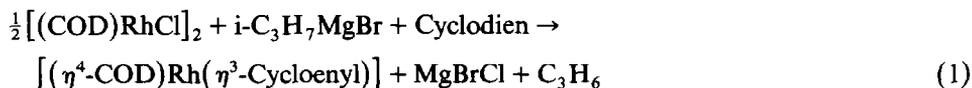
Zusammenfassung

Die Umsetzungen von $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ (COD = 1,5-Cyclooctadien) mit LiR ($\text{R} = \text{CH}_3$; C_6H_5) in Gegenwart von 1,3-Cyclohexadien oder COD in Hexan liefern $[(\text{COD})\text{Rh-}\eta^3\text{-}(5\text{-methyl- oder } 5\text{-phenylcyclohexenyl})\text{-}]$ bzw. $[(\text{COD})\text{Rh-}\eta^3\text{-}(5\text{-methyl- oder } 5\text{-phenylcyclooctenyl})\text{-}]$. Die ^1H -NMR-Spektren dieser Komplexe beweisen, dass die CH_3 - oder C_6H_5 -Gruppe eine *endo*-äquatoriale Position an der Cycloenyl-Einheit besetzt, was auf Übertragung von R vom Rhodium auf den Dien-Liganden im Zwischenprodukt der Reaktion hinweist.

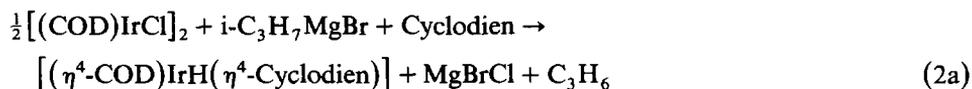
Einleitung

Die Chemie von Rhodium- und Iridiumkomplexen, die ausschliesslich reine Kohlenwasserstoff-Liganden enthalten, hat sich in den vergangenen Jahren zu beachtlicher Vielfalt entwickelt. Dabei traten wiederholt deutliche Unterschiede im Verhalten der beiden homologen Elemente zutage, von denen der wichtigste darin besteht, dass in neutralen Iridium(I)-Verbindungen der genannten Art in der Regel eine Edelgaskonfiguration am Zentralmetall vorliegt, während das Rhodium in Rhodium(I)-Komplexen häufig nur eine 16-Elektronen-Valenzschale erreicht. Als

Beispiele seien die Umsetzungen von $[(\text{COD})\text{MCl}]_2$ (COD = 1,5-Cyclooctadien) mit Isopropylmagnesiumbromid in Gegenwart von Cyclodienen gemäss Gl. 1 und 2 genannt.



(Cyclodien = 1,3-C₆H₈, 1,3-C₇H₁₀, 1,3-C₈H₁₂ [1]; 4-Vinylcyclohexen [2])

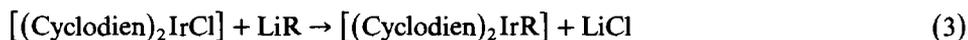


(Cyclodien = 1,3-C₆H₈, 1,3-C₇H₁₀, 4-Vinylcyclohexen [3])

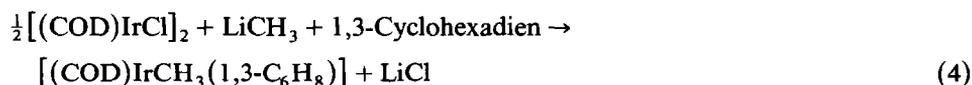


Bei beiden Reaktionen entsteht zunächst eine instabile Bis(η^4 -cyclodien)metallsopropyl-Zwischenstufe, die unter β -Eliminierung von Propen den entsprechenden Hydridokomplex liefert (18 Elektronen). Letzterer stellt im Falle des Iridiums das Endprodukt dar (Gl. 2a), welches allerdings in Lösung bei Raumtemperatur einem dynamischen H-Additions-Eliminierungs-Austausch unterliegt (Gl. 2b). Beim Rhodium entsteht ausschliesslich der nicht fluktuierende $[(\eta^4\text{-Cyclodien})\text{rhodium}(\eta^3\text{-cycloenyl})]$ -Komplex (16 Elektronen; Gl. 1).

Stabile Bis(η^4 -cyclodien)iridium- σ -organyl-Verbindungen lassen sich nach Gl. 3 und 4 erhalten; sie zeigen kein zu Gl. 2b analoges dynamisches Verhalten [4]. Die Natur und die Eigenschaften der Produkte werden jedoch von der Ringgrösse der beteiligten Cyclodiene beeinflusst. Setzt man z.B. in die Reaktion nach Gl. 4 anstelle von 1,3-Cyclohexadien COD ein, so erfolgt Bildung von Bis(η^4 -1,5-cyclooctadien- μ -methyleniridium) [5].



(Cyclodien = 1,3-C₆H₈, 1,3-C₇H₁₀; R = CH₃, C₆H₅)



In Fortführung dieser Untersuchungen interessierte nun die Frage nach dem Verlauf der Umsetzungen von $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ mit Lithiumorganylen in Gegenwart von Cyclodienen unterschiedlicher Ringgrösse.

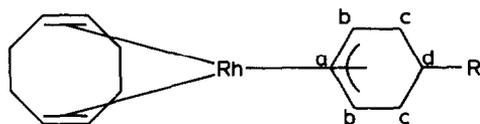
Ergebnisse und Diskussion

Versetzt man eine Suspension von $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ (I) [6] in Hexan bei -78°C mit 1,3-Cyclohexadien und Methyllithium und lässt allmählich aufwärmen, so tritt ab ca. -30°C Reaktion ein. Die Aufarbeitung der schliesslich entstandenen Lösung, die ausgeschiedenes LiCl enthält, liefert die Verbindung C₁₅H₂₄Rh (II).

Die Zusammensetzung von II entspricht zwar der des nach Gl. 4 gebildeten Iridiumkomplexes, bereits das Massenspektrum deutet jedoch an, dass II keine Rh-CH₃-Gruppierung enthält; der Verlust eines CH₃-Radikals tritt nicht in Erscheinung, vielmehr unterliegt das Molekül-Ion der Abspaltung von C₇H_x-Einheiten, die zur intensivsten Peakgruppe im Spektrum führt (Basispeak bei m/z

208, $C_8H_9Rh^+$). Die Existenz eines C_7 -Liganden und damit der erfolgte Angriff von Methyl am Cyclohexadien wird zweifelsfrei durch das 1H -NMR-Spektrum (Tab. 1) belegt, das II als $[(\eta^4-COD)Rh(\eta^3-5\text{-methylcyclohexenyl})]$ ausweist.

Verwendet man bei der genannten Reaktion Phenyl- anstelle von Methyllithium, so erhält man den zu II analogen 5-Phenylcyclohexenyl-Komplex III.



(II : R = CH_3 ; III : R = C_6H_5)

Die C_2 -Symmetrie von II und III und damit die 5-Stellung von R folgt bereits aus der Tatsache, dass die olefinischen Protonen des COD-Liganden zwei, die Protonen am Sechsring fünf 1H -NMR-Signale liefern. Der Anisotropieeffekt des Phenylrestes bedingt in III gegenüber II eine Tieffeldverschiebung sämtlicher Resonanzen, die naturgemäss bei H^d am grössten ist. Hierdurch wird die Interpretation bezüglich der Signale von H^c und H^d sehr erleichtert, da sich die Spektren von II und III sinnvoll ergänzen (Tab. 1).

Besonders aufschlussreich ist das jeweils bei höchstem Feld auftretende Dublett von Dubletts, das den *endo*-axialen, zum Rh-Atom mit seiner abschirmenden

TABELLE 1

1H -NMR-DATEN DER KOMPLEXE II UND III (Bruker WH 270; C_6D_6)

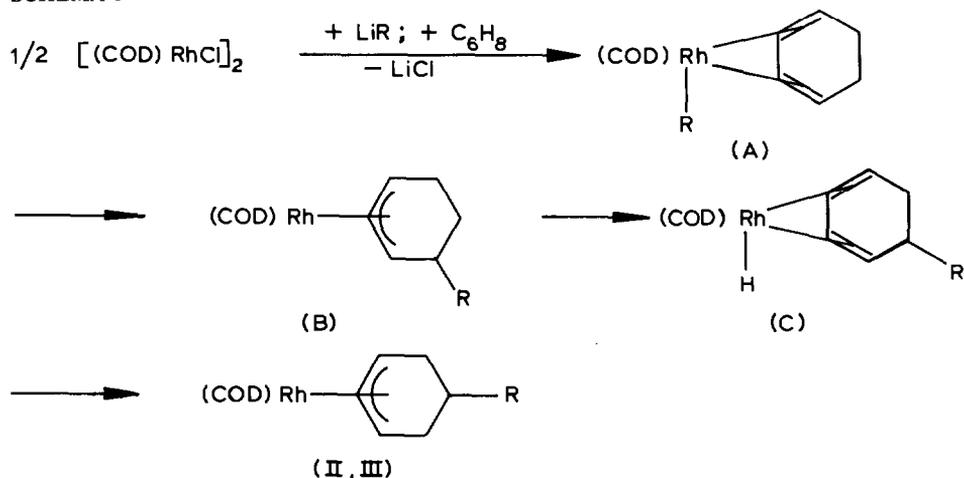
Komplex	δ (ppm)	Inten-sität	Multipli-zität	Zuordnung
II	5.44	1	td	H^a
	4.78	2	m	COD(olef.)
	4.30	2	m	COD(olef.)
	4.11	2	t	H^b
	2.33	2	m	COD(CH_2)
	2.22	2	m	COD(CH_2)
	2.06	2	m	H^c_{exo}
	1.80	4	m	COD(CH_2)
	~ 0.90	1	m^a	H^d
	0.69	3	d	CH_3
0.59	2	dd	H^c_{endo}	
III	7.16	5	m	C_6H_5
	5.52	1	td	H^a
	4.84	2	m	COD(olef.)
	4.33	2	m	COD(olef.)
	4.20	2	t	H^b
	2.36	4	m	COD(CH_2) + H^c_{exo}
	2.26	2	m	COD(CH_2)
	2.05	1	tt	H^d
	1.86	4	m	COD(CH_2)
	1.33	2	dd	H^c_{endo}

^a Höhere Ordnung.

Elektronendichte hinweisenden Protonen in Position c zuzuordnen ist. Die grosse Kopplungskonstante von 16 Hz entspricht der geminalen Kopplung zu H_{exo}^c , entscheidend ist jedoch die zweite Kopplungskonstante von ~ 10 Hz, die beweist, dass der koppelnde Partner H^d ebenfalls eine axiale Position einnehmen muss. Daraus folgt wiederum, dass die Gruppe R die *endo*-äquatoriale Stellung am C(5)-Atom des Cyclohexenyl-Liganden besetzt. Während H^d in II aufgrund der geringen Shiftdifferenz (~ 57 Hz) bei relativ grosser Kopplung (7 Hz) zu den Methylprotonen ein Signal höherer Ordnung liefert, ist im Spektrum von III für H^d eindeutig ein Triplett von Triplett mit ${}^3J(H_{endo}^c-H^d)$ 10.5 Hz und ${}^3J(H_{exo}^c-H^d)$ 4 Hz identifizierbar. Ergänzend sei bemerkt, dass H^b lediglich als Triplett erscheint mit ${}^3J(H^a-H^b) \approx {}^3J(H^b-H_{exo}^c) \approx 6$ Hz (die Kopplung zu H_{endo}^c verschwindet, da der Diederwinkel gerade 90° beträgt) und dass nur H^a mit dem ${}^{103}\text{Rh}$ -Kern erkennbar koppelt (3 Hz).

Die *endo*-Position von R an C(5) liefert ein wichtiges Kriterium für den in Schema 1 wiedergegebenen Bildungsmechanismus von II und III. Wahrscheinlich entsteht zunächst durch Substitution der μ -Chloroliganden in I gegen R eine Bis(μ -organyl- η^4 -cyclooctadienrhodium)-Zwischenstufe, wie sie kürzlich für $R = \text{CH}_3$ als Produkt der Reaktion von I mit LiCH_3 beschrieben wurde [7]. Sodann erfolgt Aufspaltung der zweikernigen Spezies durch Cyclohexadien unter Bildung von A. Beim Iridium ist die zu A analoge 18-Elektronen-Verbindung das stabile Endprodukt der Reaktion (Gl. 4 [5]), während im Falle des Rhodiums A durch Übertragung von R an das Cyclohexadien in das 16-Elektronen-System B übergeht. In B besetzt R eine sterisch ungünstige *endo*-axiale Position. Zur sterischen Entlastung bedarf es lediglich eines 1,4-H-Shifts, der unter Vermittlung des Rhodiums über die weitere Zwischenstufe C zum stabilen Endprodukt II bzw. III führt, ohne dass die einmal besetzte *endo*-Position von R berührt würde; R wechselt also von einer *endo*-axialen in eine *endo*-äquatoriale Stellung über. Vergleichbare Isomerisierungen von Allylkomplexen durch formale 1,4-Wasserstoffwanderung wurden erstmals 1973 beschrieben [8].

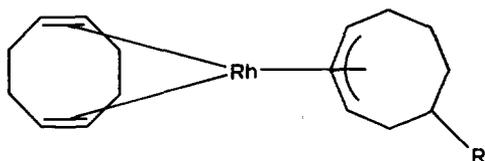
SCHEMA 1



Im Gegensatz zu B lagern die bereits früher beschriebenen Verbindungen (η^4 -Cyclooctadien)(η^3 -1-bzw.-2-methylcyclohexenyl)rhodium zumindest unter Normalbedingungen nicht um [2], obwohl auch hier H-Wanderungen prinzipiell möglich

wären. Der Grund dürfte in der wesentlich geringeren sterischen Wechselwirkung zwischen dem Rh-Atom und einer Methylgruppe in 1- oder 2-Position im Vergleich zur *endo*-axialen 3-Stellung wie im Zwischenprodukt **B** zu suchen sein.

Ähnliche Ergebnisse wie die Reaktionen von I mit 1,3-Cyclohexadien und Lithiumorganylen liefert das System I/COD/LiR. Allerdings lässt sich nur im Falle der Umsetzung mit LiCH₃ die Verbindung IV in hinreichender Ausbeute rein isolieren und eindeutig charakterisieren. Bei der Reaktion mit LiC₆H₅ entsteht dagegen ein komplexes Produktgemisch, in dem massenspektrometrisch neben geringen Mengen an V (η^4 -Cyclooctadien)(η^3 -cyclooctadienyl)rhodium [1,9], ein phenyl-substituiertes Derivat desselben, sowie (η^4 -Cyclooctadien)- μ -(3-5- η : 1,2,6,7- η -cyclooctatrienyl)(3-5- η -cyclooctatrienyl)dirhodium (*Rh-Rh*) [10] nachgewiesen werden konnten. Versuche zur chromatographischen Abtrennung von V blieben ohne Erfolg.



(IV : R = CH₃ ; V : R = C₆H₅)

Das ¹H-NMR-Spektrum von IV (Tab. 2) zeigt für die COD-Protonen dasselbe Signalmuster wie die Verbindungen II und III. Es ist allerdings insofern sehr kompliziert, als selbst bei einer Messfrequenz von 400 MHz mehrere Signalüberlagerungen auftreten, so dass trotz eingehender Doppelresonanzuntersuchungen keine vollständige Zuordnung möglich war. Dennoch lassen sich die Befunde am besten mit der in Fig. 1 dargestellten Konformation des Cyclooctenyl-Liganden vereinbaren.

Im Gegensatz zu II und III weicht die Rh-Methylcyclooctenyl-Einheit von der C₃-Symmetrie ab; die Protonen H^b und H^c liefern durch Kopplung mit H^a (8 Hz)

TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN VON IV (Bruker WH 270; C₆D₆)

δ (ppm)	Inten- sität	Multipli- zität	Zuordnung
5.42	1	td	H ^a
4.89	2	m	COD(olef.)
4.58	2	m	COD(olef.)
3.87	1	q	H ^b
3.80	1	q	H ^c
2.25	3	m	COD(CH ₂), H ^c
2.13	2	m	COD(CH ₂)
1.83	4	m	COD(CH ₂)
1.74	3	m	2H ^x , H ^f
1.59	2	m	2H ^x
1.36	2	m	2H ^x
1.05	1	dq	H ^d
0.79	3	d	CH ₃

und den jeweils benachbarten Methylenprotonen H^x (8–9 Hz) zwei angenäherte Quartetts bei unterschiedlichem Feld. Daraus resultiert für die Methylgruppe eindeutig die 5-Position am Cyclooctenyl-Ring. Der koppelnde Partner H^f des

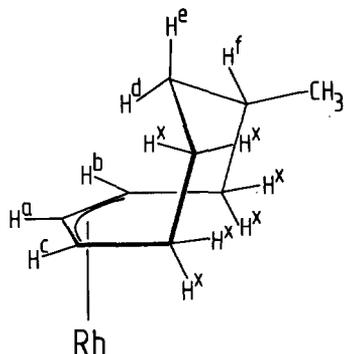


Fig. 1. Konformation der Rh-Methylcyclooctenyl-Einheit in IV.

CH_3 -Substituenten (7 Hz) tritt bei 1.74 ppm in Resonanz. Für die wannenförmige Konformation besonders bezeichnend ist das Signal H^d , das durch Wechselwirkung mit den π -Elektronen an C(1)–C(3) relativ zu den übrigen Achtringprotonen am stärksten abgeschirmt ist und als isoliert stehendes Dublett von Quartetts erscheint mit einer grossen geminalen Kopplung zu H^e (15 Hz) und annähernd gleichen vicinalen Kopplungen zu H^f und den benachbarten H^x -Protonen an C(7) (4 Hz). Wie bei II und III zeigt nur das zentrale Proton H^a eine merkliche Kopplung (2 Hz) zum ^{103}Rh -Kern.

Die Bildung von IV und V verläuft ebenfalls über ein Bis(Cyclodien)- σ -organylrhodium-Zwischenprodukt mit anschliessender Übertragung von R auf einen COD-Liganden, gefolgt von einer Serie von H-Wanderungen. Vollzieht man diese Vorgänge am Modell nach, so gelangt man exakt zu der in Fig. 1 für das Molekül IV angegebenen Konformation. Der zu den Komplexen II–V führende Reaktionsablauf ist somit in eindeutiger Weise sterisch kontrolliert.

Überraschenderweise erbrachte die Reaktion von I mit $LiCH_3$ in Gegenwart von 1,3-Cycloheptadien nicht den erwarteten $[(\eta^4-COD)Rh(\eta^3\text{-methylcycloheptenyl})]$ -Komplex, obwohl die gemäss Gl. 1 gebildete unsubstituierte Verbindung $[(COD)Rh(C_7H_{11})]$ existiert [1]. Damit offenbart sich erneut die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Ringgrösse, wie wir sie bei der Komplexbildung von Rhodium und Iridium mit Cycloolefinen wiederholt beobachten konnten.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten müssen unter Sauerstoffausschluss durchgeführt werden.

(1) $(\eta^4\text{-1,5-Cyclooctadien})(\eta^3\text{-5-methylcyclohexenyl})rhodium(I)$ (II). Zu einer Suspension von 0.47 g (0.95 mmol) I in 40 ml Hexan gibt man unter Rühren bei $-78^\circ C$ 0.48 ml 1,3-Cyclohexadien und 2 ml etherische $LiCH_3$ -Lösung mit $c(LiCH_3) = 1.6$ mol/l. Man lässt allmählich auf Raumtemperatur erwärmen, rührt dann noch 0.5 h und zieht anschliessend zur Trockene ab. Der Rückstand wird mit insgesamt 200 ml Hexan eluiert und die Lösung über Al_2O_3 (5% H_2O) filtriert. Nach Einengen

chromatographiert man die gelbe Lösung bei -15°C mit Pentan an Al_2O_3 (5% H_2O) über eine 40 cm lange, 1 cm weite Säule. Aus der gelben Zone erhält man bei -78°C 220 mg (0.72 mmol; 38%) feine gelbe Nadeln; Schmp. 42°C (Zers.). (Gef.: C, 58.75; H, 7.63; Mol.-Masse massenspektrometr., 306. $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{Rh}$ ber.: C, 58.83; H, 7.57%; Mol.-Masse, 306.25).

(2) (η^4 -1,5-Cyclooctadien)(η^3 -5-phenylcyclohexenyl)rhodium(I) (III). Umsetzung und Aufarbeitung wie bei 1 unter Verwendung von 2 ml LiC_6H_5 -Lösung in Ether/Benzol mit $[\text{LiC}_6\text{H}_5]$ 1.4 mol/l. Man erhält 160 mg (0.43 mmol; 23%) hellgelbe Schuppen; Schmp. 57°C (Zers.). Gef.: C, 65.02; H, 6.84; Mol.-Masse massenspektrometr., 368. $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{Rh}$ ber.: C, 65.22; H, 6.84%; Mol.-Masse, 368.32).

(3) (η^4 -1,5-Cyclooctadien)(η^3 -5-methylcyclooctenyl)rhodium(I) (IV). Umsetzung und Aufarbeitung wie bei 1 unter Verwendung von 0.5 ml 1,5-Cyclooctadien. Man erhält 70 mg (0.21 mmol; 11%) zitronengelbe Kristalle. (Gef.: C, 60.92; H, 8.10; Mol.-Masse massenspektrometr., 334. $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{Rh}$ ber.: C, 61.08; H, 8.14%; Mol.-Masse, 334.31).

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen, der Firma Degussa, Hanau, für eine wertvolle Sachspende.

Literatur

- 1 J. Müller, H.-O. Stühler und W. Goll, Chem. Ber., 108 (1975) 1074.
- 2 H.-O. Stühler, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 340.
- 3 J. Müller, H. Menig und P.V. Rinze, J. Organometal. Chem., 181 (1979) 387.
- 4 J. Müller und H. Menig, J. Organometal. Chem., 191 (1980) 303.
- 5 J. Müller, B. Passon und J. Pickardt, J. Organometal. Chem., 228 (1982) C51.
- 6 J. Chatt und L.M. Venanzi, J. Chem. Soc., (1957) 4735.
- 7 G.F. Schmidt, E.L. Muetterties, M.A. Beno und J.M. Williams, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 78 (1981) 1318.
- 8 M.A. Cairns, J.F. Nixon und B. Wilkins, Chem. Commun., (1973) 86.
- 9 J. Pickardt und H.-O. Stühler, Chem. Ber., 113 (1980) 1623.
- 10 J. Müller, H.-O. Stühler, G. Huttner und K. Scherzer, Chem. Ber., 109 (1976) 1211.