

- [4] M. Yoshikawa, T. Kato, T. Takenishi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 3505 (1969).  
[5] W. Pfeiderer, Angew. Chem. 75, 993 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 114 (1964).

## (1,2,5,6- $\eta$ -1,5-Cyclooctadien)- (1,2,7- $\eta$ -7-methylbenzyl)(7,8- $\eta$ -styrol)rhodium(I) – antarafaciale Fluktuation des Benzylliganden und temperaturabhängige Koordination des Styrols

Von Hans-Otto Stühler<sup>[\*]</sup>

Professor Helmut Behrens zum 65. Geburtstag gewidmet

Fluktuierende  $\eta^3$ -Benzylliganden repräsentieren eine ungewöhnliche Koordinationsart in Übergangsmetallkomplexen. Seit der Entdeckung dieses Bindungstyps in ( $\eta^3$ -Benzyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)dicarbonylmolybdän<sup>[1]</sup> haben NMR-spektroskopische Untersuchungen beispielsweise der Komplexe (1) und (2) gezeigt, daß die Fluktuation des Benzylliganden durch alle vier Positionen (Seiten- und Eckenkombinationen)  $\alpha$ – $\delta$  führt (Abb. 1)<sup>[2,3]</sup>, was supra- und antarafaciale Umlagerungen erfordert.

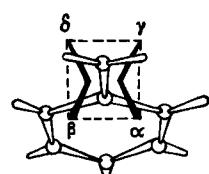
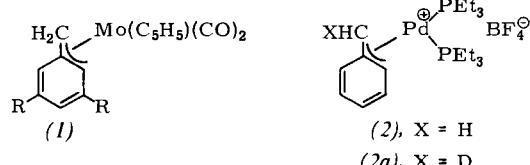


Abb. 1. Positionen möglicher Koordination am  $\eta^3$ -Benzylliganden.

Auf der NMR-Zeitskala führt dies zur Äquivalenz sowohl beider Benzylprotonen als auch der *ortho*-Protonen des Benzylliganden. Bei tiefer Temperatur kann das Metallatom in einer der vier Positionen fixiert sein. An (2a) wurde gezeigt<sup>[3]</sup>, daß die Fluktuation des Benzylliganden im Sinne der bekannten  $\eta^3$ ,  $\eta^1$ ,  $\eta^3$ -Allylumlagerung<sup>[4]</sup> zu verstehen ist.

Wir synthetisierten und untersuchten jetzt die Rhodiumverbindung (3) (siehe Arbeitsvorschrift). Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Befunde weisen darauf hin, daß in Lösung ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen (3a), (3b) und (3c) existiert und der Benzylligand oberhalb  $-40^\circ\text{C}$  fluktuiert (Abb. 2).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $[\text{D}_{10}]\text{-Diethylether}$ ) treten bei Raumtemperatur die Signale des freien Styrols auf. Beim Abkühlen werden die Signale der vinylischen Protonen stark hochfeldverschoben, bis sie sich bei  $-50^\circ\text{C}$  mit den Signalen der olefinischen Protonen des koordinierten Cyclooctadiens bei  $\delta \approx 3.90$  überlagern, d. h. mit sinkender Temperatur nimmt die Koordination des Styrols über die exocyclische Doppelbindung zu. Der  $\eta^3$ -gebundene Teil des Benzylliganden ergibt bei Raumtemperatur drei Signale: ein scharfes Dublett einer *syn*-Methylgruppe<sup>[5]</sup> bei  $\delta = 1.50$ , das Quartett

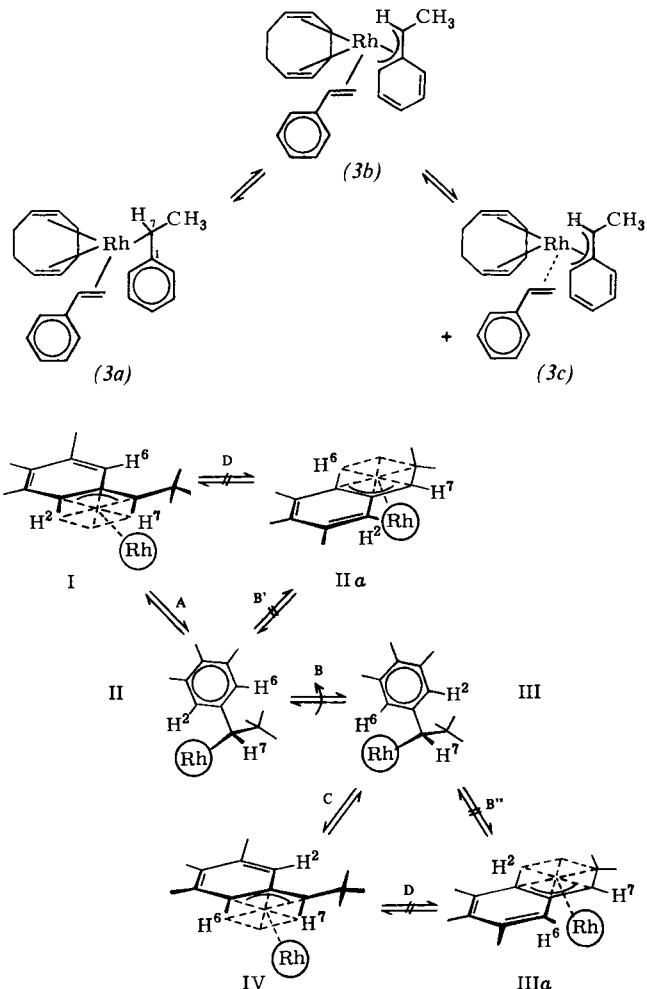


Abb. 2. Mechanismus der Fluktuation des  $\eta^3$ -7-Methylbenzylliganden.

eines *anti*-Protons bei  $\delta = 2.20$  sowie ein breites Signal ( $\delta = 5.80$ ) der beiden *ortho*-Protonen. Beim Erwärmen auf  $+50^\circ\text{C}$  wird dieses Signal schärfer; beim Abkühlen verbreitert es sich und verschwindet bei  $-30^\circ\text{C}$  nahezu im Untergrund. Zugleich wird es nach tiefem Feld verschoben; die Signale der Methylgruppe und des *anti*-Protons H<sup>7</sup> verschieben sich entsprechend nach hohem Feld. Beide Signale bleiben aber von  $+50$  bis  $-70^\circ\text{C}$  scharf; trotz der raschen Umlagerung des Benzylliganden, die zur Äquivalenz beider *ortho*-Protonen führt, ändert sich die sterische Umgebung am Benzylkohlenstoffatom nicht. Dies erfordert im Übergangszustand<sup>[3]</sup> die kurzlebige  $\sigma$ -Alkylverbindung II, aus der sich nach Rotation um die C<sup>1</sup>–C<sup>7</sup>-Achse um  $180^\circ$  (zu III) IV bildet (Reaktionsfolge A, B, C in Abb. 2). Insgesamt resultiert eine antarafaciale Umlagerung, d. h. die beiden *ortho*-Protonen H<sup>2</sup> und H<sup>6</sup> tauschen relativ zum Substituenten an C<sup>7</sup> ihre Plätze.

Eine antarafaciale Umlagerung durch Drehung der  $\eta^3$ -Benzylgruppe um  $180^\circ$  ergäbe dagegen die enantiomorphe Form zu I, würde aber keinen Austausch der *ortho*-Protonen H<sup>2</sup> und H<sup>6</sup> bewirken. Durch suprafaciale Verschiebungen<sup>[6]</sup> (Reaktionswege A, B'; C, B''; D = [1,5]-Verschiebung) erhielte man die *anti*-Isomere IIa und IIIa, die aber nicht beobachtet werden. Die sterischen Gründe hierfür dürften die gleichen sein, die bei den Komplexen (Dien)Rh(subst. Allyl) zur ausschließlichen Bildung der *syn*-Isomeren führen<sup>[5]</sup>.

Bei tiefer Temperatur hört die Fluktuation des Benzylliganden auf. Bei  $-40^\circ\text{C}$  findet man zwei breite Signale der nicht äquivalenten *ortho*-Protonen bei  $\delta = 7.0$  und 6.2; letzteres verschwindet bereits bei  $-50^\circ\text{C}$  unter den Signalen

[\*] Dr. H.-O. Stühler  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

der aromatischen Protonen, letzteres erst bei ca.  $-100^{\circ}\text{C}$ . Dies kann im Sinne eines sukzessiven Übergangs von (3b) nach (3a) interpretiert werden. Das Vorliegen des  $\eta^1$ -gebundenen Benzylliganden in der Tieftemperaturform (3a) kann als weiteres Indiz dafür gewertet werden, daß die Fluktuation des  $\eta^3$ -Benzylliganden bei höherer Temperatur über diese  $\sigma$ -Form erfolgt. Auch die Signale des starren Cyclooctadienliganden zeigen temperaturabhängige Veränderungen. – (3a) und (3c) enthalten formal 16 Valenzelektronen. Bei Komplexen des Typs (Dien)Rh(Allyl) sind mehrere solche Systeme bekannt<sup>[5,7]</sup>.

Eine selektiv antarafaciale Umlagerung eines  $\eta^3$ -Benzylliganden wurde unseres Wissens noch nicht beschrieben. Diese Umlagerung beweist zugleich, daß in ihrem Übergangszustand ein  $\eta^1$ -gebundener Benzylrest vorliegen muß.

#### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten müssen unter Schutzgas durchgeführt werden. Zu 0.98 g (2 mmol) Di- $\mu$ -chlorobis(1,5-cyclooctadien-rhodium)<sup>[8]</sup> und 20 ml Ether gibt man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  3 ml Styrol in 10 ml Ether und fügt unter Röhren eine Lösung aus 0.19 g (8 mmol) Mg und 1 ml *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br zu. Man läßt im Verlauf von 3 h auf  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmen und zieht Solvens und überschüssigen Liganden im Hochvakuum ab. Nach Elution mit 200 ml Pentan und Filtration über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7% H<sub>2</sub>O), wobei Fritte und Vorlage auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt werden, kristallisiert bei  $-78^{\circ}\text{C}$  analysenreines, orangefarbenes (3); Ausbeute 1.498 g (3.75 mmol; 89%), Fp =  $-9^{\circ}\text{C}$ .

Eingegangen am 8. Oktober 1979 [Z 476]

- [1] R. B. King, A. Fronzaglia, J. Am. Chem. Soc. 88, 709 (1966).
- [2] F. A. Cotton, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 91, 1339 (1969).
- [3] Y. Becker, J. K. Stille, J. Am. Chem. Soc. 100, 845 (1978).
- [4] F. A. Cotton, G. Wilkinson: Anorganische Chemie. 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1974, Kap. 23; Advanced Inorganic Chemistry, 3rd Ed. Wiley-Interscience, New York 1972, Chap. 23.
- [5] H.-O. Stühler, J. Müller, Chem. Ber. 112, 1359 (1979).
- [6] Vgl. B. E. Mann, A. Keasey, A. Sonoda, P. M. Maitlis, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, 338.
- [7] J. Müller, H.-O. Stühler, W. Goll, Chem. Ber. 108, 1074 (1975).
- [8] J. Chatt, L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. 1957, 4735.

#### Katalytische Graphit-Intercalation mit Alkalimetallen in Lösung<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans-Friedrich Klein, Joachim Groß und Jürgen O. Besenhard<sup>[\*]</sup>

Flüssige oder verdampfte Alkalimetalle A bilden mit Graphit oder graphitähnlichen Kohlenstoffen stöchiometrische lamellare Intercalationsverbindungen AC<sub>x</sub>. Die Verbindungen unterscheiden sich durch die Anzahl n der Kohlenstoff-Ebenen zwischen zwei mit A besetzten Schichtlücken (Verbindungen „n-ter Stufe“) sowie durch die Besetzungsdichte der Schichtlücken.

Mit A = K, Rb, Cs gilt für die Verbindungen AC<sub>x</sub> der 1.–5. Stufe x = 8, 24, 36, 48, 60<sup>[1a]</sup>, während mit A = Li, Na andere Zusammensetzungen gefunden wurden, z. B. LiC<sub>6</sub> und LiC<sub>12</sub> für die 1. und 2. Stufe<sup>[1b]</sup>.

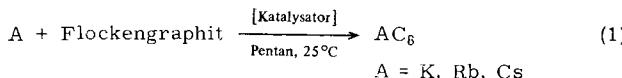
Die Bildung von AC<sub>x</sub> gelingt auch in metallisch reduzierenden Lösungen, z. B. von A in flüssigem Ammoniak<sup>[2a]</sup>, durch Alkalimetallsalze organischer Radikal-anionen wie

Naphthalinnatrium in Ethern<sup>[2b]</sup> sowie durch elektrochemische Reduktion von Graphit in aprotischen Lösungen von A<sup>+</sup>-Salzen<sup>[2c]</sup>.

Diese Verfahren in gelöster Phase erfordern jedoch stark polare Lösungsmittel, die A<sup>+</sup> solvatisieren und zu ternären Verbindungen A(solv)<sub>y</sub>C<sub>x</sub> führen, die im allgemeinen äußerst labil sind.

Solvatfreie Alkalimetall-Intercalate sind bisher nur aus den Elementen bei erhöhter Temperatur zugänglich, wobei üblicherweise im Hochvakuum aus der Dampf-Phase intercaliert wird<sup>[3]</sup>.

Wir fanden jetzt eine katalytische Methode, um die solvatfreien Verbindungen KC<sub>8</sub>, RbC<sub>8</sub> und CsC<sub>8</sub> aus Flockengraphit<sup>[4]</sup> im unpolaren Medium, bei Raumtemperatur und in kurzen Reaktionszeiten zu erzeugen [Reaktion (1)].



Als Katalysatoren dienen Monoolefintris(trialkylphosphan)-cobalt(0)-Komplexe, die im unpolaren Medium reversibel reduziert werden. Eine reduzierte Stufe A[Co(olefin)(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>[5]</sup> transportiert das Alkalimetall durch die Kohlenwasserstoff-Lösung zum Graphit und bildet dort den Cobalt(0)-Komplex zurück (Abb. 1). R ist vorzugsweise Methyl.

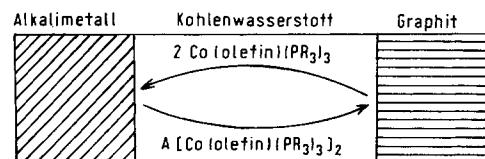
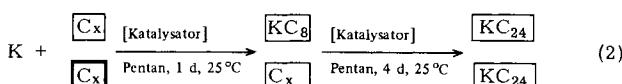


Abb. 1. Katalytische Graphit-Intercalation (A = K, Rb, Cs).

In polaren Lösungsmitteln entstehen nach Gl. (1) erwartungsgemäß ternäre Verbindungen A(solv)<sub>y</sub>C<sub>x</sub>; auf diesem Weg sind auch die mit Arenen solvatisierten Verbindungen erstmals direkt zugänglich<sup>[6a]</sup>. So konnten z. B. aus HOPG („Highly Oriented Pyrolytic Graphite“) mit überschüssigem Kalium (10% Co(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PM<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in Benzol, 8 d, 25 °C) die C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-solvatisierten Verbindungen der 1. und 2. Stufe erhalten werden, für die die Zusammensetzungen K(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>y</sub>C<sub>24</sub> bzw. K(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>y</sub>C<sub>48</sub> und die Schichtabstände 930 bzw. 1260 pm angegeben werden<sup>[6b]</sup>. Für die 2. Stufe fanden wir allerdings nur 1245 pm Schichtabstand<sup>[7]</sup>. Obwohl Zusammensetzung und Röntgen-Beugungsdaten der unsolvatisierten und solvatisierten Alkalimetall-Graphit-Verbindungen den Literaturdaten entsprechen, sind einige Eigenschaften der katalytisch erzeugten Präparate verändert:

KC<sub>8</sub> bildet bei sorgfältigem Luftausschluß hell goldglänzende Flocken. Sie quellen beim Kontakt mit Benzol unter Schwarzfärbung. „Hochtemperatur“-KC<sub>8</sub> wird als inert gegenüber diesem Aren beschrieben<sup>[6a]</sup>. Bei der Synthese von KC<sub>24</sub> beobachteten wir, daß unmittelbar nach dem Auflösen der Kalium-Stücke ein kleiner Teil der Graphitflocken glänzt, während der größere Teil unverändert erscheint.

Erst nach längeren Reaktionszeiten (10% Co(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PM<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in Pentan, 5 d, 25 °C) sind alle Flocken einheitlich dunkelblau und haben gleiche Schichtabstände. Gleichung (2) beschreibt die Gesamtreaktion. Der Cobalt-



[\*] Prof. Dr. H.-F. Klein, Dipl.-Chem. J. Groß, Doz. Dr. J. O. Besenhard  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.