

KARL S. BRENNER, ERNST O. FISCHER, HEINZ P. FRITZ
und CORNELIUS G. KREITER

Über Aromatenkomplexe von Metallen, LXXIV¹⁾
zugleich

spektroskopische Untersuchungen an organometallischen Verbindungen, XXI²⁾

Darstellung und Spektren eines
 μ -Cyclooctatetraen-bis-(rhodium-mono-cyclopentadienyls)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München
und dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 20. Mai 1963)

Ausgehend von dem durch ein neues Verfahren leichter zugänglichen $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ wurde der Komplex $\text{C}_8\text{H}_8(\text{RhC}_5\text{H}_5)_2$ hergestellt. IR- und PMR-Spektren führen zu einem Strukturvorschlag.

Vor kurzem berichtete einer von uns über Synthese und Spektren von $\text{C}_8\text{H}_8(\text{CoC}_5\text{H}_5)_2$ ³⁾. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Darstellung des analogen Rhodium-Komplexes.

PRÄPARATIVES VERFAHREN

Bei der Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$ ⁴⁾ mit überschüssigem Cyclooctatetraen in Hexan unter UV-Belichtung erhält man zunächst das kürzlich bereits von anderer Seite beschriebene $\text{C}_8\text{H}_8\text{RhC}_5\text{H}_5$ ⁵⁾, das ein Homologes von $\text{C}_8\text{H}_8\text{CoC}_5\text{H}_5$ ⁶⁾ ist. Die Synthese des zweikernigen Komplexes $\text{C}_8\text{H}_8(\text{RhC}_5\text{H}_5)_2$ gelingt auf zwei Wegen: Durch homogene Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$ mit $\text{C}_8\text{H}_8\text{RhC}_5\text{H}_5$ (Molverhältnis $> 1:1$) oder von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$ mit Cyclooctatetraen (Molverhältnis $> 2:1$) in siedendem Decan unter UV-Bestrahlung. Die anfangs orangefarbigen Lösungen färben sich im Verlauf von 10–15 Stunden braun. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösungen kristallisiert $\text{C}_8\text{H}_8(\text{RhC}_5\text{H}_5)_2$ in goldbraunen, nach 3 maligem Waschen mit tiefgekühltem Pentan analysenreinen Kristallen aus.

Die sowohl in kristallisiertem wie in gelöstem Zustand beständige Substanz besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich unter N_2 nach vorhergehendem Sintern.

1) LXXIII. Mitteil.: E. O. FISCHER und W. FELLMANN, J. organometallic Chemistry, im Erscheinen.

2) XX. Mitteil.: H. P. FRITZ und K. E. SCHWARZHANS, J. organometallic Chemistry, im Erscheinen.

3) H. P. FRITZ und H. KELLER, Z. Naturforsch. 16b, 348 [1961].

4) E. O. FISCHER und K. BITTLER, Z. Naturforsch. 16b, 225 [1961].

5) A. DAVISON, W. MC. FARLANE, L. PRATT und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1962, 4821.

6) A. NAKAMURA und N. HAGIHARA, Bull. chem. Soc. Japan 33, 425 [1960].

Die Verbindung ist in organischen Solventien mäßig löslich und zeigt in Benzol einfaches Mol.-Gewicht⁷⁾.

Die Syntheseversuche wurden dadurch wesentlich erleichtert, daß sich das zur Darstellung des als Ausgangsmaterial benötigten $C_5H_5Rh(CO)_2$ erforderliche $[Rh(CO)_2Cl]_2$ ⁸⁾ neuerdings leicht grammweise in sehr guter Ausbeute fassen läßt. Es zeigte sich, daß das Reaktionsprinzip, das erstmalig zur Darstellung von $Ir(CO)_3Cl$ in guter Ausbeute führte⁹⁾, auch die Synthese von Rhodium-di-carbonylchlorid ermöglicht.

Das wasserlösliche Metallchlorid wurde in konzentrierter Lösung auf Silicagel aufgebracht und nach dem Trocknen des Adsorbates bei erhöhter Temperatur mit CO behandelt. Dabei ließen sich bis zu 97% des adsorbierten $RhCl_3 \cdot xH_2O$ in einem Reaktionsansatz ohne Regenerierung (Ausbeute bis zu 3 g $[Rh(CO)_2Cl]_2$) umsetzen. Auf diese Weise stand durch weitere Umsetzung mit NaC_5H_5 ⁴⁾ $C_5H_5Rh(CO)_2$ in größerer Menge bequem zur Verfügung.

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Das PMR-Spektrum der diamagnetischen Verbindung in Benzol zeigt 3 Signale bei 282.2, 283.8 und 288.5 Hz bei tieferen Feldern, bezogen auf internen TMS-Standard bei 60 MHz ($\tau = 5.29, 5.27$ und 5.19). Die Intensitäten verhalten sich etwa wie 2:2:5.

Bei der Interpretation des Spektrums einer Rhodium-Verbindung muß berücksichtigt werden, daß Rhodium in der Natur isotopenrein als ^{103}Rh vorliegt. Da ^{103}Rh einen Kernspin von $1/2$ ($h/2\pi$) aufweist, kann man Spin-Spin-Kopplung der Protonen von an Rhodium gebundenen Liganden mit dem Zentralmetall erwarten. Tatsächlich wurde bereits verschiedentlich ein derartiger Effekt, z. B. am $C_5H_5Rh(CO)_2$ ($J_{^{103}Rh-C-H} = 0.75$ Hz) beobachtet.

Nach seiner Intensität läßt sich das in ein Dublett aufgespaltene Signal bei 288.5 Hz den Protonen der beiden pentagonal symmetrischen Fünfringe des Moleküls zuordnen. Die Aufspaltung von etwa 0.5 Hz gibt direkt die Kopplungskonstante $J_{^{103}Rh-C-H}$ an. Die beiden übrigen Peaks lassen sich unschwer als Signal der 8 gleichberechtigten C_8H_8 -Protonen erkennen, welches durch Spin-Spin-Kopplung in ein Dublett, dessen Linien 1.6 Hz voneinander entfernt sind, aufspaltet.

Das Spektrum läßt sich zwanglos mit folgender Molekülstruktur vereinbaren: In Lösung befindet sich auf beiden Seiten des C_8H_8 -Ringes je eine C_5H_5Rh -Gruppe. Würde nun jedes der Achtring-Protonen mit jedem der beiden Rhodiumatome koppeln, — ob mit gleichen oder verschiedenen Kopplungskonstanten —, so müßte ein symmetrisches Triplet resultieren. Die beobachtete Dublett-Aufspaltung des Signals der C_8H_8 -Protonen deutet auf eine wannenförmige Struktur des Achtrings hin, bei der die 1.2- und 5.6-ständigen Protonen mit dem einen Rh-Atom und die 3.4- und 7.8-ständigen mit dem anderen Rh-Atom in Spin-Spin-Wechselwirkung treten. Dabei ist aus der Struktur des Signals eine merkliche Wechselwirkung zwischen den Rh-Atomen

7) Fräulein A. WOLETZ, Organisch-Chemisches Institut der Universität, führte freundlicherweise die osmometrische Messung aus.

8) W. HIEBER und H. LAGALLY, Z. anorg. allg. Chem. 251, 96 [1941].

9) E. O. FISCHER und K. S. BRENNER, Z. Naturforsch. 17b, 774 [1962].

und den nicht direkt benachbarten Protonen auszuschließen. Eine Wannenform des Moleküls ist aus chemischen Gründen naheliegend; auch die Verbindung $C_5H_5RhC_8H_8$ ist nach G. WILKINSON und Mitarbb.⁵⁾ so gebaut, daß nur auf einer Seite des C_8H_8 -Ringes in entsprechender Wechselwirkung mit zwei nicht benachbarten Doppelbindungen eine C_5H_5Rh -Gruppe gebunden ist. Denkt man sich auf der Gegenseite eine ebensolche Gruppe, so erhält man das von uns beschriebene Molekül. Im Gegensatz zu G. WILKINSON⁵⁾, der eine Spin-Spin-Wechselwirkung des Rh-Atoms auch mit nicht direkt benachbarten Protonen annimmt, müssen wir bei unserem Komplex eine solche Wechselwirkung auf Grund rechnerischer Modellbetrachtungen ausschließen.

Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt gegenüber dem schon länger bekannten Kobalt-Homologen³⁾ eine deutliche Zunahme an intensiven Banden. Insgesamt stützt die Zahl der dem C_8H_8 -Liganden zuzuordnenden Absorptionen die aus dem PMR-Spektrum zu folgernde Wannenform des Achtringes für den Rhodiumkomplex. Charakteristische Banden der C_5H_5 -Liganden im $C_8H_8(RhC_5H_5)_2$ lassen sich bei 3068, 1401, 1103, 1010/985 und 786/cm zuordnen, für den C_8H_8 -Ring bei 1433, 1342, 1319, 950, 905, 833, 807, 797, 718 und 468/cm. Banden bei 419, 385, 338 und 286/cm entsprechen CCC-Deformations-, Metall-Ligand-Kipp- oder Valenzschwingungen.

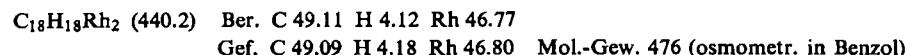
Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, für Überlassen des IR-Spektrographen, dem BUNDESMINISTERIUM FÜR WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG für die Bewilligung des PMR-Spektrometers. Fräulein H. HUMMEL und Fräulein A. BÜHLER halfen bei der Aufnahme der Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

$[Rh(CO)_2Cl]_2$: In einem Becherglas werden 20.0 g *Rhodium(III)-chlorid* (Fa. Heraeus, 38.41 % Rh) in 40 ccm H_2O mit 80.0 g Silicagel¹⁰⁾ vermischt und das rote Adsorbat bei 160° /~1 Torr bis zur Dunkelrotbraunfärbung getrocknet. Das Adsorbat wird sodann in Portionen von etwa 15 g in einem beheizbaren Rohr umgesetzt. Wasserreste entfernt man zunächst im Chlorstrom bei 160° , dann wird CO bei 140° übergeleitet. Während der etwa 5 stdg. CO-Einwirkung färbt sich das Adsorbat gelborange und $[Rh(CO)_2Cl]_2$ scheidet sich als Sublimat in langen, rubinroten Nadeln ab. Aus 17.3 g Adsorbat entstanden 3.1 g $[Rh(CO)_2Cl]_2$ (97% d. Th., bez. auf Rhodium).



$C_8H_8(RhC_5H_5)_2$: a) In einem 100-ccm-Quarzkolben werden unter N_2 120 mg (0.44 mMol) $C_8H_8RhC_5H_5$ und 110 mg (0.49 mMol) $C_5H_5Rh(CO)_2$ ⁴⁾ in 25 ccm absol. N_2 -gesätt. Decan unter UV-Bestrahlung zum Sieden erhitzt. Die CO-Entwicklung wird volumetrisch verfolgt. Nach etwa 10 Stdn. ist die Umsetzung beendet und die zuerst orangefarbene Lösung ist braun. Während des Abkühlens kristallisiert das gebildete $C_8H_8(RhC_5H_5)_2$ in braunen Nadelchen aus. Man dekantiert die überstehende Lösung ab, wäscht die Kriställchen 3 mal mit tiefgekühltem (-70°), absolutem, N_2 -gesätt. Pentan und trocknet sie 3 Stdn. bei Raumtemperatur i. Hochvak. Ausb. 80 mg (41% d. Th., bez. auf $C_8H_8RhC_5H_5$).



¹⁰⁾ Fa. GEBR. HERRMANN, Köln-Ehrenfeld.

b) 250 mg (1.12 mMol) $C_5H_5Rh(CO)_2$ und 52 mg (0.50 mMol) Cyclooctatetraen werden in 25 ccm absol., N₂-gesätt. Decan wie unter a) umgesetzt. Nach 15 Stdn. ist die CO-Entwicklung beendet, und nach dem Abkühlen kristallisiert $C_8H_8(RhC_5H_5)_2$ aus. Die Reinigung erfolgt wie oben beschrieben; bei größeren Ansätzen muß eventuell aus Benzol umkristallisiert werden. Ausb. 148 mg (62% d. Th., bez. auf C₈H₈). Zers.-P. 312—315°, nach Sintern ab ~305°.

Das *Infrarotspektrum* wurde mit einem Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer Mod. 21 mit NaCl- und CsBr-Optiken an polykristallinen Proben in Nujol und Hostaflon aufgenommen.

Das *PMR-Spektrum* wurde mit einem A-60-Protonenresonanz-Spektrometer der Fa. Varian AG, Palo Alto, aufgenommen.