Synthese und katalytische Aktivität einiger neutraler (η -Cycloenyl)(η -1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-Komplexe

Synthesis and Catalytic Activity of Some Neutral (η -Cycloenyl)(η -1,5-cyclooctadiene)rhodium(I) Complexes

Hans-Otto Stühler*

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

Z. Naturforsch. **35 b**, 340–342 (1980); eingegangen am 31. Oktober 1979

(1,5-Cyclooctadiene)(ethylocyclohexenyl)rhodium(I),
(1,5-Cyclooctadiene)(methylcyclohexenyl)rhodium(I), Catalytic Activity

$[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ (COD = 1,5-cyclooctadiene) reacts with $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ in the presence of 4-vinylcyclohexene and 1-methyl-1,4-cyclohexadiene to give the neutral, diamagnetic π -complexes $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{subst.-cyclohexenyl})]$ in which the central metal achieves a 16-electron valence shell. The catalytic activity of these complexes is described.

Einleitung

$[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ (**1**) (COD = 1,5-Cyclooctadien) reagiert mit konjugierten offenkettigen oder cyclischen Dienen in Gegenwart von Isopropyl-Grignard-Verbindungen unter Bildung von π -Komplexen der Art $[(\text{COD})\text{Rh}^I(\eta^3\text{-allyl})]$ (**2**) bzw. $[(\text{COD})\text{Rh}^I(\eta^3\text{-cycloenyl})]$ (**3**), die diamagnetische 16-Valenzelektronensysteme darstellen [1, 2]. Dabei wird im neu eintretenden Dienliganden unter Anlagerung eines H-Atoms je eine Allylstruktur ausgebildet. Die Umsetzung von **1** mit COD führt zu $[(\text{COD})\text{Rh}^I(\eta^3\text{-cyclooctenyl})]$ (**4**) [2], was im Zuge der Komplexbildung zugleich prototrope Wanderung im Ring einschließt; die katalytische Aktivität von Rhodiumverbindungen bei derartigen Isomerisierungen ist seit längerem bekannt [3].

Komplexe mit unvollständiger Elektronen-Valenzschale sind als Modellsysteme für Zwischenstufen beispielsweise bei homogenkatalytischen Isomerisierungen von Alkenen oder der Oligomerisierung acyclischer Diene von Interesse [4]. Dies veranlaßte uns, die Komplexbildung von **1** mit nicht konjugierten Dienen an zwei weiteren Beispielen zu untersuchen sowie orientierende Untersuchungen bezüglich homogenkatalytischer Aktivität der entstandenen Verbindungen vorzunehmen.

Präparative Ergebnisse

Wie aus Schema 1 hervorgeht, werden bei Isopropyl-Grignard-Reaktionen von $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ (**1**)

Schema 1. Bildung der (η^3 -Cycloenyl)(η^4 -COD)rhodium(I)-Komplexe.

[**5**] mit 4-Vinylcyclohexen bzw. 1-Methyl-1,4-cyclohexadien erneut (η^3 -Cycloenyl)(η^4 -COD)rhodium(I)-Komplexe gebildet, in denen das Zentralmetall eine 16-Elektronen-Valenzschale aufweist. Damit zeigt Rhodium ein deutlich unterschiedliches Verhalten zu seinem Homologen Iridium, bei welchem die Bildung fluktuierender Hydridobis-(η^4 -dien)iridium-(I)-Komplexe beobachtet wird, die 18-Valenzelektronen-Systeme darstellen [6].

Die Darstellung der Komplexe **5** und **6** schließt Wasserstoffumlagerungen ein, die wahrscheinlich wie im Falle des Iridiums über Hydridozwischenstufen verlaufen [6], wofür es hier allerdings keine spektroskopischen Beweise gibt. Mit dieser Ein-

* Sonderdruckanforderungen an Dr. H.-O. Stühler.
0340-5087/80/0300-0340/\$ 01.00/0

schränkung läßt sich der in Schema 2 wiedergegebene Bildungsmechanismus für Komplex **5** formulieren. Dabei sind in der zunächst entstehenden

Schema 2. Bildungsmechanismus von **5**.

σ -Alkylrhodium-Zwischenstufe beide Doppelbindungen des 4-Vinylcyclohexens (VCH) an das Zentralatom koordiniert, bevor nach β -Eliminierung von Propen eine Serie von H-Wanderungen zwischen dem Rh-Zentrum und dem VCH-System stattfindet, die zur Bildung des Endproduktes **5** führt.

Komplex **6** besteht aus den beiden Stellungsisomeren **6a** und **6b** im Mengenverhältnis 10:7, die weder durch Chromatographie noch durch Kristallisation getrennt werden konnten. Die Strukturermittlung erfolgte durch hochauflösende ^1H -NMR-Spektroskopie (vgl. Tab.).

Die ^1H -NMR-Spektren von **5** und **6** zeigen wie bei anderen 16-Elektronen-Rh-COD-Komplexen keinerlei Temperaturabhängigkeit [1, 2]; es existieren also im Gegensatz zu Beobachtungen an verwandten Komplexen des Iridiums keine dynamischen H-Eliminierungs-Additions-gleichgewichte zwischen der Enyl- und einer Hydridodien-Form [6]. Erneut erweist sich die relative Stabilität der 16-Elektronenkonfiguration am Rhodium.

Katalytische Reaktionen

Orientierende Versuche zeigten, daß **5** bei 70 °C die Isomerisierung von VCH zu Ethyl-1.3-cyclohexadien zu katalysieren vermag; in einer katalytischen Folgereaktion disproportioniert dieses dann zu einem 1:1-Gemisch von Ethylbenzol und Ethylcyclohexen. Entsprechend liefert die durch **5** kataly-

Tab. ^1H -NMR-Daten der Komplexe **5** und **6** (τ -Werte, C_6D_6).

Komplex	a	b	b'	c	d	d'
5 a = b = b' = c = d = H d' = C_2H_5	4,55 (td)	5,9 (q)		9,1–9,4 (m)		8,0 (m) 8,95 (t)
6a b = b' = c = d = d' = H a = CH_3	8,29 (d)	5,95 (d)		8,22 (m, 2 H) 8,87 (m, 2 H)	9,05 (m)	9,29 (m)
6b a = b = c = d = d' = H b' = CH_3	4,72 (dd)	6 04 (t)	8,35 (s)	8,22 (m, 2 H) 8,87 (m, 2 H)	9,05 (m)	9,29 (m)
	H^1	H^2	H^3	Kopplungskonstanten		
5	5,25 (b, 2 H) 5,70 (b, 2 H)	7,75 (m)	8,2 (q)	$J_{a-\text{Rh}} = 3 \text{ Hz}$ $J_{a-b} \approx J_{b-c} \approx 6 \text{ Hz}$		
6a	5,14 (b, 2 H) 5,64 (b, 2 H)	7,70 (b)	8,05 (b)	$J_{a-\text{Rh}} = 4 \text{ Hz}$ $J_{b-c} = 6 \text{ Hz}$		
6b	5,14 (1 H) 5,64 (1 H) 5,98 (2 H)	7,70 (b)	8,05 (b)	$J_{a-\text{Rh}} = 3 \text{ Hz}$ $J_{a-b} \approx J_{b-c} \approx 6 \text{ Hz}$		

5: Bruker WP 80, 80 MHz; **6**: Bruker WH 270, 270 MHz.

sierte Disproportionierung von 1.3-Cyclohexadien Benzol und Cyclohexen. Terminale Olefine wie 1-Penten oder 1-Hexen lassen sich in Gegenwart von **5** bereits bei Raumtemperatur quantitativ in die 2- bzw. 3-Isomeren umwandeln.

Ausführlich wurde die Möglichkeit untersucht, Komplexe des Typs **2**, **3** sowie **4** und **5** als Katalysatoren zur Oligomerisierung des 1.3-Butadiens einzusetzen; alle Versuche verliefen allerdings unbefriedigend. Zwar ließen sich gaschromatographisch stets C₈-Kohlenwasserstoffe nachweisen, die nach NMR-Untersuchungen hauptsächlich 4-Vinylcyclohexen enthielten; die gebildeten Mengen waren jedoch außerordentlich gering. Dagegen ergab die massenspektrometrische Auswertung der nach erfolgtem Umsatz isolierten Komplexe, daß durchaus eine Koordination und Oligomerisierung des Butadiens am Komplexzentrum selbst erfolgt; der zur Katalyse notwendige Schritt der Abspaltung dieser koordinierten Reste findet aber offenbar nicht statt. Zusammenfassend läßt sich die Feststellung treffen, daß die hier beschriebenen 16-Valenzelektronen-Rhodium-Komplexe keine Katalysatoren zur Oligomerisierung des Butadiens darstellen.

Experimenteller Teil

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

1. (1.5-Cyclooctadien)(5-ethylcyclohexenyl)-rhodium(I) (**5**)

Zu 0,98 g (2 mmol) **1** und 20 ml Ether gibt man bei -78°C 3 ml 4-Vinylcyclohexen in 10 ml Ether und fügt eine Grignard-Lösung aus 0,19 g (8 mmol) Mg und 1 ml *i*-C₃H₇Br in 30 ml Ether zu. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und bestrahlt 3 h unter Kühlen des Kolbens mit Leitungswasser mit UV-Licht (Hg-Hochdruckbrenner Q 81, Fa. Heraeus, Hanau). Nach Abziehen des Solvens und überschüssigen Diens wird am Hochvakuum getrocknet, der Rückstand dreimal mit 50 ml Pentan eluiert und über Al₂O₃ (5% H₂O) filtriert. Nach Einengen der erhaltenen Lösung wird an Al₂O₃ (5% H₂O) chromatographiert. Aus der gelben Zone erhält man nach Kristallisation bei -78°C 0,960 g (74,9%) **5** in Form braungelber Kristalle; Schmp. ca. -10°C .

C₁₆H₂₅Rh (320,3)

Ber. C 60,00 H 7,81,

Gef. C 59,92 H 7,93.

Mol.-Masse 320 (MS).

2. (1.5-Cyclooctadien)(Methylcyclohexenyl)-rhodium(I) (**6**)

Umsetzung und Aufarbeitung wie bei **1**. unter Einsatz von 2 ml 1-Methyl-1.4-cyclohexadien. Bestrahlung 4 h. Nach Kristallisation bei -78°C erhält man 0,520 g (42,5%) **6** in Form zitronengelber Kristalle; Schmp. 31°C .

C₁₅H₂₃Rh (306,3)

Ber. C 58,83 H 7,57,

Gef. C 58,95 H 7,51.

Mol.-Masse 306 (MS).

- [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] K. Moseley, J. W. Kang und P. M. Maitlis, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1969**, 1155 (dort weitere Zitate).

- [4] Vgl. z.B. P. Heimbach, Angew. Chem. **85**, 1035 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 975 (1973).
- [5] J. Chatt und L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. **1957**, 4735.
- [6] J. Müller, H. Menig und P. V. Rinze, J. Organomet. Chem. **181**, 387 (1979).