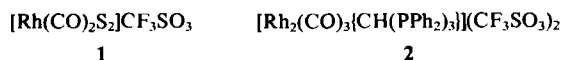


# Synthese und katalytische Eigenschaften einseitig offener, zweikerniger Rh<sup>I</sup>-Komplexe und Struktur von [Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>][CH(PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Von Hani El-Amouri, Ali A. Bahsoun, Jean Fischer und John A. Osborn\*

Zweikernige Rhodium(I)-Komplexe haben in jüngster Zeit unter anderem deshalb Aufmerksamkeit erregt, weil sie sich als Hydrierungskatalysatoren anders verhalten als die entsprechenden einkernigen Spezies. So katalysiert der Komplex [Rh<sub>2</sub>H<sub>2</sub>[P(OiPr)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>] die *trans*-Addition von H<sub>2</sub> an Diphenylacetylen, während der monomere Rh-Katalysator zu *cis*-Produkten führt<sup>[1]</sup>. Darüber hinaus deuten mechanistische Untersuchungen der Wasserstoffübertragung von [Rh<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>] (dppm = Methylenebis(diphenylphosphan)) auf Alkine auf einen Diradikal-Mechanismus hin, der mit den analogen einkernigen Verbindungen nicht zugänglich ist<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese und die Eigenschaften einiger Dirhodium(I)-Verbindungen mit dem Liganden CH(PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub> sowie über die Röntgenstrukturanalyse eines derartigen Komplexes.

Die Behandlung von 1<sup>[3]</sup> mit 0.5 Äquivalenten CH(PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ergibt orange Kristalle der Zusammensetzung 2. Das IR-Spektrum (Nujol) zeigt die Absorptionen termi-



naler Carbonylgruppen bei 2000 (s), 2010 (sh), 2015 (s) und 2085 (s) cm<sup>-1</sup> sowie zwei Peaks bei 1330 und 1250 cm<sup>-1</sup>, die für koordiniertes Triflat<sup>[4,5]</sup> im festen Zustand sprechen. Die <sup>31</sup>P-NMR-Daten (Tabelle 1) sind damit in Einklang, daß in Lösung zwei äquivalente Phosphoratome P<sub>a</sub> an ein Rhodiumatom Rh<sub>a</sub> gebunden sind; das verbleibende Phosphoratom P<sub>b</sub> befindet sich am zweiten Rhodiumatom Rh<sub>b</sub>. Aus den <sup>13</sup>C-NMR-Daten folgen drei Carbonylgruppen, die nur an Rh<sub>b</sub> gebunden sind<sup>[6]</sup>. Die nicht mit Phosphoratomen besetzten Positionen an Rh<sub>a</sub> sind mit Solvensmolekülen oder schwach koordinierten Triflat-Gruppen abgesättigt. Darüber hinaus schlagen wir eine Rh–Rh-

Bindung vor (siehe unten). Verbindung 2 verliert reversibel CO unter Bildung von 3 (Schema 1). Mit der damit verbundenen Änderung der Koordination an Rh<sub>b</sub> von trigonal-bipyramidal zu quadratisch-planar verschiebt sich das <sup>31</sup>P-NMR-Signal von P<sub>b</sub> um ca. 27 ppm zu tieferem Feld (Tabelle 1).

Die Behandlung von 3 (oder von 2 bei Abwesenheit von CO) mit CH<sub>3</sub>CN ergibt Verbindung 4, deren Spektren denen des Komplexes 3 sehr ähnlich sind. Von den gelben Kristallen wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Das Ergebnis ist in Abbildung 1 wiedergegeben<sup>[7]</sup>. Es bestätigt die dimere Struktur der Verbindung: Der Rh–Rh-Abstand beträgt 2.745 Å (Einfachbindung), und der CH(PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Ligand hält die beiden Rhodiumatome an einer Seite des Moleküls wie eine Klammer zusammen. Dadurch bleibt eine Seite offen für die Koordination von Reaktanten. In 4 ist sie mit CH<sub>3</sub>CN und CO besetzt. Rh<sub>a</sub> ist daher nahezu quadratisch-pyramidal koordiniert, mit apicaler Rh–Rh-Bindung. Diese Bindung vervollständigt zugleich die quadratische Umgebung von Rh<sub>b</sub>. Die Metall-

Tabelle 1. <sup>31</sup>P-NMR-Daten von 2–6 ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO + Co-Solvens; J-Werte in Hz).

Verbindung	Co-Solvens	δ(P <sub>a</sub> ) [a]	δ(P <sub>b</sub> ) [b]	J(Rh–P <sub>a</sub> )	J(Rh–P <sub>b</sub> )	J(P <sub>a</sub> –P <sub>b</sub> )
2	THF	7.8	12.8	125	141	13
3	THF	7.5	39.6	134	176	8
4	CH <sub>3</sub> CN	3.7	32.0	132	161	11
5	CH <sub>3</sub> CN	2.3	10.2	126	131	14
6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	13.0	–1.25	143	151	16

[a] Jeweils dd. [b] Jeweils dt.

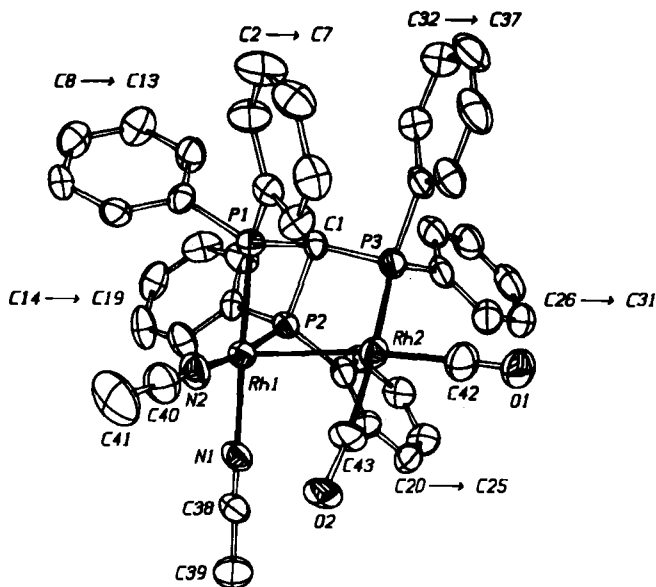
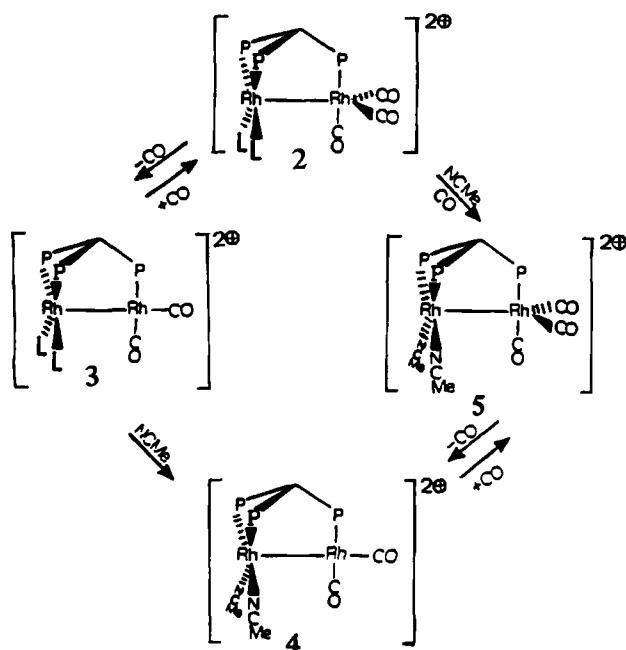


Abb. 1. Struktur des Kations von 4 im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden nicht gezeichnet (Rh1 = Rh<sub>a</sub>, Rh2 = Rh<sub>b</sub>, P1 + P2 = P<sub>a</sub>, P3 = P<sub>b</sub>). Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1–Rh2 2.745(1), Rh1–P1 2.212(1), Rh1–P2 2.214(1), Rh1–N1 2.106(5), Rh1–N2 2.071(5), Rh2–P3 2.248(1), Rh2–C42 1.834(6), Rh2–C43 2.023(6), (C1–P<sub>i</sub>, i = 1, 3) 1.853(4), P1–Rh1–N1 171.5(1), P1–Rh1–N2 99.1(1), P1–Rh1–P2 72.81(5), N1–Rh1–N2 89.1(2), P1–Rh1–Rh2 81.18(4), P2–Rh1–Rh2 81.36(4), P3–Rh2–Rh1 94.01(6), P3–Rh2–C42 91.1(2), P3–Rh2–C43 175.5(2), Rh1–Rh2–C42 173.4(3), Rh1–Rh2–C43 81.7(3), C42–Rh2–C43 92.2(3). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.



Schema 1. L = Solvensmolekül.

[\*] Prof. J. A. Osborn, H. El-Amouri, Dr. A. A. Bahsoun, Prof. J. Fischer UA au CNRS 424, Institut Le Bel, Université Louis Pasteur 4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

Metall-Bindung scheint einen starken Donor-Acceptor-Charakter zu haben. Das daraus resultierende Elektronen-defizit von Rh<sub>a</sub> reicht trotz der Gegenwart elektronenschie-

bender P<sub>a</sub>-Gruppen aus, um die Affinität zu  $\pi$ -Säure-Liganden stark herabzusetzen. In Übereinstimmung damit findet bei der Behandlung von **4** mit CO Koordination an Rh<sub>6</sub> und nicht an Rh<sub>3</sub> statt (Schema 1). Dies läßt sich aus der Ähnlichkeit der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **5** und **2** folgern (Tabelle 1).



Der Dirhodium-Dienkomplex **6** kann analog aus zwei Äquivalenten [Rh(cod)S<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>[3]</sup> und einem Äquivalent CH(PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub> in Form burgunderroter Kristalle aus Aceton isoliert werden (cod = 1,5-Cyclooctadien). Die <sup>31</sup>P-NMR-Daten (Tabelle 1) zeigen, daß **6** und **3** isostrukturell sind, wobei der Dien-Ligand die beiden Carbonylgruppen ersetzt. **6** reagiert in Aceton mit H<sub>2</sub> unter Freisetzung von Cyclooctan, und bei Zugabe von 1-Hexen findet katalytische Hydrierung statt (25°C, 1 atm H<sub>2</sub>). Verbindung **6** enthält formal zwei koordinativ ungesättigte, benachbarte Rhodium(I)-Atome, und interessanterweise wird die Hydrierung bei der Zugabe eines Äquivalents PPh<sub>3</sub> ca. fünfmal schneller. Mechanistische Details dieser Reaktion werden derzeit untersucht.

### Experimentelles

Alle Reaktionen sowie die Destillation der Lösungsmittel wurden unter N<sub>2</sub> durchgeführt.

**2**: Eine Lösung von 389 mg (1 mmol) [Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>] in 4 mL Aceton wurde zu einer Lösung von 550 mg (2.14 mmol) AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> in 3 mL Aceton gegeben. Der weiße AgCl-Niederschlag wurde abfiltriert, und zu dem klaren, gelben Filtrat wurden 510 mg (0.9 mmol) CH(PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub> in 6 mL Benzol getropft, bis sich die Lösung orange-rot färbte. Das Solvens wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrfach mit Benzol und Ether gewaschen. Umkristallisation aus Aceton/Ether; Ausbeute: 550 mg (65%). <sup>13</sup>C-NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\delta$  = 188 (dd, J(C-Rh) = 70, J(C-P<sub>trans</sub>) = 104 Hz), 170 (J(C-Rh) = 66, J(C-P<sub>cis</sub>) = 16 Hz).

**4**: 50 mg (0.05 mmol) **2** wurden in 4 mL Aceton gelöst. Zu dieser orangenen Lösung wurden 2 mL Acetonitril gegeben. Die Farbe schlug sofort nach gelb um. Gelb-orange Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch langsames Zugeben von Ether erhalten.

Eingegangen am 14. Mai,  
ergänzte Fassung am 31. Juli 1987 [Z 2238]

[1] R. R. Burch, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4257.

[2] S. I. Hommeltoft, D. H. Berry, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5345.

[3] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3089.

[4] N. E. Dixon, W. G. Jackson, M. J. Lancaster, G. A. Lawrence, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 471.

[5] J. Nitschke, S. P. Schmidt, W. C. Troglor, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1972.

[6] C. P. Casey, R. M. Bullock, F. Nief, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7574.

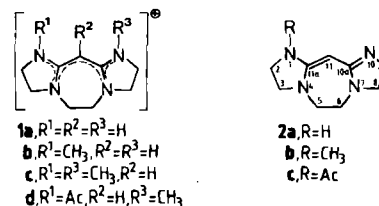
[7] Kristalldaten: triklin,  $a = 14.218(4)$ ,  $b = 16.052(4)$ ,  $c = 13.543(4)$  Å,  $\alpha = 96.80(2)$ ,  $\beta = 109.16(2)$ ,  $\gamma = 84.38(2)^\circ$ ,  $V = 2893$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.527$ . 12636 Reflexe ( $\pm h \pm kl$ ,  $3^\circ < \theta < 27^\circ$ ) gemessen bei  $-100^\circ\text{C}$ ; 7302 Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$  wurden verfeinert. Absorptionskorrektur. H-Atome in berechneten Positionen (C-H = 0.95 Å, B(H) = 1 + Beqv(c) Å<sup>2</sup>). Die Parameter der Wasserstoffatome wurden während der Verfeinerung konstant gehalten; anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nicht-H-Atome;  $R(F) = 0.068$ ,  $R_w(F) = 0.081$ ,  $\sigma(F^2) = \sigma_{\text{gezüht}}^2 + (0.08 F^2)^2$ , GOF = 1.34.

### Tricyclische 2,4-Diaminovinamidine – leicht zugängliche, sehr starke CHN-Basen\*\*

Von Reinhard Schwesinger\*

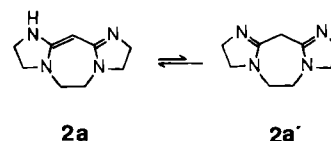
Amidinbasen wie 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und 1,4-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en<sup>[1]</sup> sowie Gu-

anidinbasen wie Tetramethylguanidin und 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en<sup>[2]</sup> waren die bislang stärksten gebräuchlichen neutralen Hilfsbasen. Wegen der besseren Ladungsverteilung im konjugaten Kation konnte man von bisher unbekannten vollalkylierten 2,4-Diaminovinamidinen eine höhere Basizität erwarten. Entsprechende offenkettige Kationen<sup>[3]</sup> weisen allerdings wegen sterischer Wechselwirkungen eine für optimale Konjugation ungünstige verdrehte Konformation auf<sup>[4]</sup>. Kationen **1** dagegen sollten weitgehend planar, die konjugaten Basen **2** mithin stärkere Basen sein.



**1a**·Cl läßt sich in einer Eintopfreaktion aus technischem Triäthylentetramin, Malonsäuredinitril und NH<sub>4</sub>Cl in großem Maßstab leicht erhalten. Die Base **2a** kann aus **1a**·Cl mit NaOMe freigesetzt und durch Kristallisation (aus Dimethylformamid) oder Sublimation (130°C/0.001 Torr) gereinigt werden.

**2a** liegt laut <sup>1</sup>H-NMR-Analyse (Tabelle 1, auch in CD<sub>3</sub>CN) – anders als offenkettige Systeme<sup>[3]</sup> – zumindest weitgehend als 2,4-Diaminovinamidin und nicht als Malonsäurediamidin **2a'** vor. Dies dürfte vermutlich eine Folge der effektiveren Konjugation in **2a** sein.



Die Monomethylierung von **2a** zu **2b** gelingt in guter Ausbeute durch Monoacetylierung (*N*-Acetylimidazol/Tetrahydrofuran/Raumtemperatur) zu **2c**, Methylierung (MeBr/Acetonitril) zu **1d**·Br und Desacetylierung zu

Tabelle 1. Schmelzpunkte und <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **1a**, **b**·ClO<sub>4</sub> und **2a**, **b** [5].

Verbindung	Fp [°C]	250 MHz- <sup>1</sup> H-NMR ( $\delta$ in [D <sub>6</sub> ]Dimethylsulfoxid ([D <sub>6</sub> ]DMSO))
<b>2a</b>	137–139	3.25 (10H, m), 3.47 (2H, m; H-9), 4.07 (1H, s; H-11), 5.3 (1H, br. s; H-10)
<b>1a</b> ·ClO <sub>4</sub>	260–265	3.48 (4H, s; H-2, H-9), 3.53 (8H, m), 4.17 (1H, s; H-11), 7.73 (2H, br. s; H-1, H-10)
<b>2b</b>	102–104	2.61 (3H, s; CH <sub>3</sub> ), 3.0–3.4 (12H, m), 3.98 (1H, s; H-11)
<b>1b</b> ·ClO <sub>4</sub>	145–147	2.79 (3H, s; CH <sub>3</sub> ), 3.3–3.8 (12H, m), 4.13 (1H, s; H-11), 7.71 (1H, br. s; H-10)

**1b**·Br (Me<sub>2</sub>NH/MeOH). **2b** (Tabelle 1) läßt sich mit NaOMe freisetzen und durch Destillation (Kp = 172°C/0.01 Torr) oder Kristallisation (aus Et<sub>2</sub>NH) reinigen.

[\*] Dr. R. Schwesinger

Chemisches Laboratorium der Universität  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.