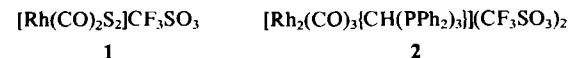


Synthese und katalytische Eigenschaften einseitig offener, zweikerniger Rh^I-Komplexe und Struktur von [Rh₂(CO)₂(CH₃CN)₂{CH(PPh₂)₃}](CF₃SO₃)₂

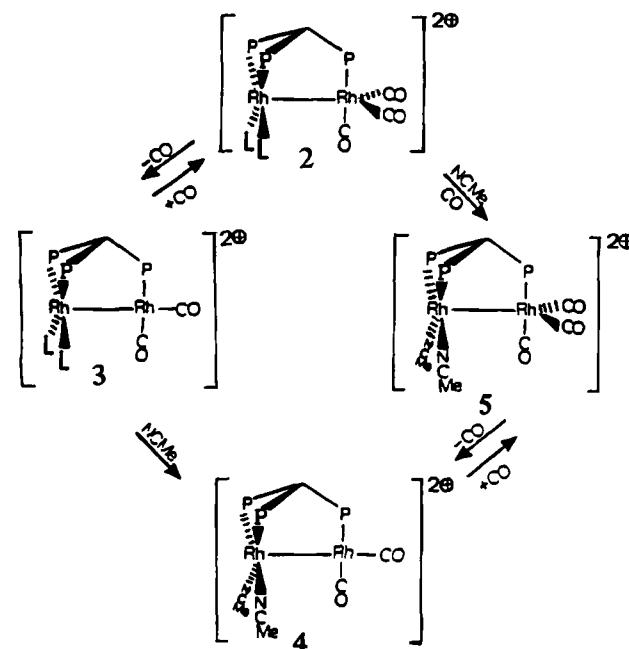
Von Hani El-Amouri, Ali A. Bahsoun, Jean Fischer und John A. Osborn*

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 [Rh₂H₂{P(O*i*Pr)₃}₄] die *trans*-Addition von H₂ an Diphenylacetylen, während der monomere Rh-Katalysator zu *cis*-Produkten führt^[1]. Darüber hinaus deuten mechanistische Untersuchungen der Wasserstoffübertragung von [Rh₂H₂(CO)₂(dppm)₂] (dppm = Methylenbis(diphenylphosphoran) auf Alkine auf einen Diradikal-Mechanismus hin, der mit den analogen einkernigen Verbindungen nicht zugänglich ist^[2]. Wir berichten hier über die Synthese und die Eigenschaften einiger Dirhodium(I)-Verbindungen mit dem Liganden CH(PPh₂)₃ sowie über die Röntgenstrukturanalyse eines derartigen Komplexes.

Die Behandlung von 1^[3] mit 0.5 Äquivalenten CH(PPh₂)₃ ergibt orange Kristalle der Zusammensetzung 2. Das IR-Spektrum (Nujol) zeigt die Absorptionen termin-



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



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)

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

Die Behandlung von 3 (oder von 2 bei Abwesenheit von CO) mit CH₃CN 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^[7]. Es bestätigt die dimere Struktur der Verbindung: Der Rh-Rh-Abstand beträgt 2.745 Å (Einfachbindung), und der CH(PPh₂)₃-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 CH₃CN und CO besetzt. Rh_a ist daher nahezu quadratisch-pyramidal koordiniert, mit apicaler Rh-Rh-Bindung. Diese Bindung vervollständigt zugleich die quadratische Umgebung von Rh_b. Die Metall-

Tabelle 1. ³¹P-NMR-Daten von 2–6 ((CD₃)₂CO + Co-Solvans; J-Werte in Hz).

| Verbindung | Co-Solvans | $\delta(P_a)$ [a] | $\delta(P_b)$ [b] | $J(Rh-P_a)$ | $J(Rh-P_b)$ | $J(P_a-P_b)$ |
|------------|------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------|-------------|--------------|
| 2 | THF | 7.8 | 12.8 | 125 | 141 | 13 |
| 3 | THF | 7.5 | 39.6 | 134 | 176 | 8 |
| 4 | CH ₃ CN | 3.7 | 32.0 | 132 | 161 | 11 |
| 5 | CH ₃ CN | 2.3 | 10.2 | 126 | 131 | 14 |
| 6 | (CH ₃) ₂ CO | 13.0 | -1.25 | 143 | 151 | 16 |

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

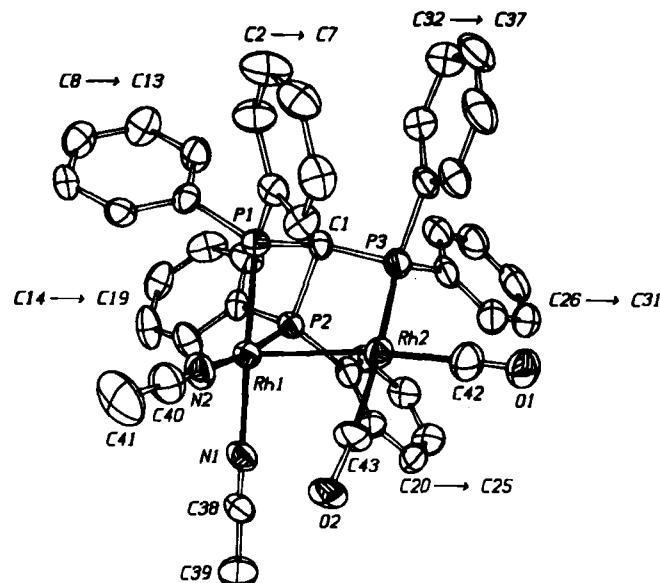


Abb. 1. Struktur des Kations von 4 im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden nicht gezeichnet (Rh1 = Rh_a, Rh2 = Rh_b, P1 + P2 = P_a, P3 = P_b, Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1-Rh2 2.745(1), Rh1-P1 2.212(1), Rh1-P2 2.214(1), Rh1-N1 2.106(5), Rh1-N2 2.071(5), Rh2-P3 2.248(1), Rh2-C42 1.834(6), Rh2-C43 2.023(6), (C1-P_i, 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 Kristallstrukturanalyse 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.

Metall-Bindung scheint einen starken Donor-Acceptor-Charakter zu haben. Das daraus resultierende Elektronendefizit von Rh_a reicht trotz der Gegenwart elektronenschie-

bender P_a -Gruppen aus, um die Affinität zu π -Säure-Liganden stark herabzusetzen. In Übereinstimmung damit findet bei der Behandlung von **4** mit CO Koordination an Rh_b und *nicht* an Rh_a statt (Schema 1). Dies lässt sich aus der Ähnlichkeit der ^{31}P -NMR-Spektren von **5** und **2** folgern (Tabelle 1).



Der Dirhodium-Dienkomplex **6** kann analog aus zwei Äquivalenten $[\text{Rh}(\text{cod})\text{S}_2]\text{CF}_3\text{SO}_3^{13}$ und einem Äquivalent $\text{CH}(\text{PPh}_3)_3$ in Form burgunderroter Kristalle aus Aceton isoliert werden ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$). Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten (Tabelle 1) zeigen, daß **6** und **3** isostrukturell sind, wobei der Dien-Ligand die beiden Carbonylgruppen ersetzt. **6** reagiert in Aceton mit H_2 unter Freisetzung von Cyclooctan, und bei Zugabe von 1-Hexen findet katalytische Hydrierung statt (25°C , 1 atm H_2). Verbindung **6** enthält formal zwei koordinativ ungesättigte, benachbarte Rhodium(I)-Atome, und interessanterweise wird die Hydrierung bei der Zugabe eines Äquivalents PPh_3 ca. fünfmal schneller. Mechanistische Details dieser Reaktionen werden derzeit untersucht.

Experimentelles

Alle Reaktionen sowie die Destillation der Lösungsmittel wurden unter N_2 durchgeführt.

2: Eine Lösung von 389 mg (1 mmol) $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4]$ in 4 mL Aceton wurde zu einer Lösung von 550 mg (2.14 mmol) AgCF_3SO_3 in 3 mL Aceton gegeben. Der weiße AgCl -Niederschlag wurde abfiltriert, und zu dem klaren, gelben Filtrat wurden 510 mg (0.9 mmol) $\text{CH}(\text{PPh}_3)_3$ 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%). ^{13}C -NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 188$ (dd, $J(\text{C}-\text{Rh}) = 70$, $J(\text{C}-\text{P}_{\text{inner}}) = 104$ Hz), 170 ($J(\text{C}-\text{Rh}) = 66$, $J(\text{C}-\text{P}_{\text{outer}}) = 16$ Hz).

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

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

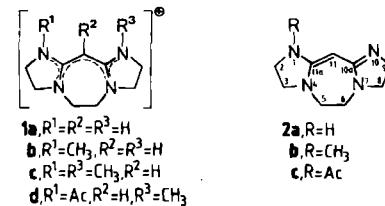
- [1] R. R. Burch, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4257.
- [2] S. I. Hommeltoft, D. H. Berry, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5345.
- [3] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3089.
- [4] N. E. Dixon, W. G. Jackson, M. J. Lancaster, G. A. Lawrence, A. M. Sargent, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 471.
- [5] J. Nitschke, S. P. Schmidt, W. C. Trogler, *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, $\alpha = 96.80(2)$, $\beta = 109.16(2)$, $\gamma = 84.38(2)$ °, $V = 2893$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.527$ 12636 Reflexe ($\pm h \pm k$, $3^\circ < \theta < 27^\circ$) gemessen bei -100°C ; 7302 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ wurden verfeinert. Absorptionskorrektur. H-Atome in berechneten Positionen ($\text{C-H} = 0.95$ Å, $\text{B(H)} = 1 + \text{Beq}(c)$ Å²). Die Parameter der Wasserstoffatome wurden während der Verfeinerung konstant gehalten; anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nicht-H-Atome $R(F) = 0.068$, $R_{\text{w}}(F) = 0.081$, $\sigma(F^2) = \sigma_{\text{gezählt}} + (0.08 F^2)^2$, GOF = 1.34.

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

Von *Reinhard Schwesinger**

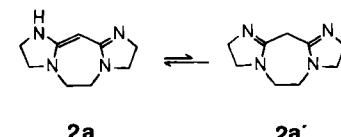
Amidinbasen wie 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und 1,4-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en^[1] sowie Gu-

anidinbasen wie Tetramethylguanidin und 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en^[2] 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^[3] weisen allerdings wegen sterischer Wechselwirkungen eine für optimale Konjugation ungünstige verdrillte Konformation auf^[4]. Kationen 1 dagegen sollten weitgehend planar, die konjugaten Basen 2 mithin stärkere Basen sein.



1a·Cl lässt sich in einer Eintopfreaktion aus technischem Triethylentetramin, Malonsäuredinitril und NH_4Cl 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 $^1\text{H-NMR}$ -Analyse (Tabelle 1, auch in CD_3CN) – anders als offenkettige Systeme^[3] – zumindest weitgehend als 2,4-Diaminovinamidin und nicht als Malsäurediamidin 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 $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **1a,b**· ClO_4 und **2a,b** [5].

| Verbindung | Fp [°C] | 250 MHz- ¹ H-NMR (δ in [D ₆]Dimethylsulfoxide ([D ₆]DMSO)) |
|-----------------------------|---------|---|
| 2a | 137–139 | 3.25 (10 H, m), 3.47 (2 H, m; H-9), 4.07 (1 H, s; H-11), 5.3 (1 H, br. s; H-10) |
| 1a · ClO₄ | 260–265 | 3.48 (4 H, s; H-2, H-9), 3.53 (8 H, m), 4.17 (1 H, s; H-11), 7.73 (2 H, br. s; H-1, H-10) |
| 2b | 102–104 | 2.61 (3 H, s; CH ₃), 3.0–3.4 (12 H, m), 3.98 (1 H, s; H-11) |
| 1b · ClO₄ | 145–147 | 2.79 (3 H, s; CH ₃), 3.3–3.8 (12 H, m), 4.13 (1 H, s; H-11), 7.71 (1 H, br. s; H-10) |

1b · Br (Me₂NH/MeOH). **2b** (Tabelle 1) lässt sich mit NaOMe freisetzen und durch Destillation (K_p = 172 °C/0.01 Torr) oder Kristallisation (aus Et₂NH) 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.