

bender  $P_a$ -Gruppen aus, um die Affinität zu  $\pi$ -Säure-Liganden stark herabzusetzen. In Übereinstimmung damit findet bei der Behandlung von **4** mit CO Koordination an  $Rh_b$  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  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{S}_2]\text{CF}_3\text{SO}_3^{[3]}$  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  $\text{H}_2$  unter Freisetzung von Cyclooctan, und bei Zugabe von 1-Hexen findet katalytische Hydrierung statt ( $25^\circ\text{C}$ , 1 atm  $\text{H}_2$ ). Verbindung **6** enthält formal zwei koordinativ ungesättigte, benachbarte Rhodium(I)-Atome, und interessanterweise wird die Hydrierung bei der Zugabe eines Äquivalents  $\text{PPh}_3$  ca. fünfmal schneller. Mechanistische Details dieser Reaktion 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)  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  in 3 mL Aceton gegeben. Der weiße  $\text{AgCl}$ -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%).  $^{13}\text{C}$ -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

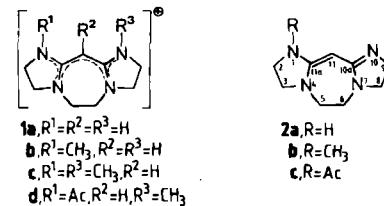
- [1] R. R. Burch, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4257.
  - [2] S. I. Hommeltoft, D. H. Berry, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5345.
  - [3] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3089.
  - [4] N. E. Dixon, W. G. Jackson, M. J. Lancaster,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

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

Von Reinhard Schwesinger\*

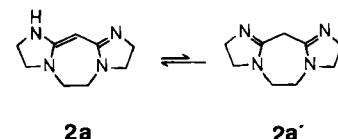
Amidinbasen wie 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und 1,4-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en<sup>[1]</sup> sowie Gu-

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-Diaminovinamiden eine höhere Basizität erwarten. Entsprechende offenkettige Kationen<sup>[3]</sup> weisen allerdings wegen sterischer Wechselwirkungen eine für optimale Konjugation ungünstige verdrillte 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 Triethylentetramin, 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  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse (Tabelle 1, auch in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) – anders als offenkettige Systeme<sup>[3]</sup> – 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**· $\text{ClO}_4$  und **2a,b** [5].

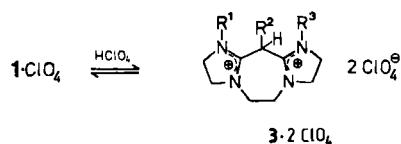
Verbindung	Fp [°C]	250 MHz $^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ in $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxide}$ ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ))
<b>2a</b>	137–139	3.25 (10 H, m), 3.47 (2 H, m; H-9), 4.07 (1 H, s; H-11), 5.3 (1 H, br. s; H-10)
<b>1a · ClO<sub>4</sub></b>	260–265	3.48 (4 H, s; H-2, H-9), 3.53 (8 H, m), 4.17 (1 H, s; H-11), 7.73 (2 H, br. s; H-1, H-10)
<b>2b</b>	102–104	2.61 (3 H, s; CH <sub>3</sub> ), 3.0–3.4 (12 H, m), 3.98 (1 H, s; H-11)
<b>1b · ClO<sub>4</sub></b>	145–147	2.79 (3 H, s; CH <sub>3</sub> ), 3.3–3.8 (12 H, m), 4.13 (1 H, s; H-11), 7.71 (1 H, br. s; H-10)

**1b** · Br (Me<sub>2</sub>NH/MeOH). **2b** (Tabelle 1) lässt sich mit NaOMe freisetzen und durch Destillation ( $K_p = 172^\circ\text{C}/0.01$  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.

Die (auch verglichen mit der offenkettigen Permethyl-Verbindung<sup>[6]</sup>) für ein Methinkohlenstoffatom extreme Hochfeldverschiebung des NMR-Signals in **1a** und **1c** ( $\delta(^{13}\text{C}) = 61.1$  bzw.  $56.7$ ) deutet auf eine hohe Ladungsdichte an C-11 hin; die Nucleophilie von C-11 wird durch den Nachweis von ca. 16% **3e** ( $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ) in der Reaktion von **1a** mit Methyl-*p*-toluolsulfonat (in  $\text{Me}_2\text{SO}_2$ ,  $130^\circ\text{C}$ ) belegt. Von stärkeren Säuren werden die Kationen **1** (analog offenkettigen Kationen<sup>[3]</sup>) an C-11 zu **3<sup>[5]</sup>** protoniert.



Die  $\text{pK}_a$ -Werte von **2a** und **2b** sind in Acetonitril mit 26.22 bzw. 26.95<sup>[7]</sup> (DBU: 24.32) nur etwas niedriger als die der Triaminomonophosphazensbasen<sup>[8]</sup>; als Dehydrohalogenierungsreagentien und hinsichtlich der (Hydrolyse-)Beständigkeit sind **2a** und **2b** letzteren jedoch deutlich unterlegen.

Wegen der Schwerlöslichkeit und ausgezeichneten Kristallisierungsfähigkeit der Salze von **1a** und **1b** sind die Basen **2a** und **2b** als Säurefänger in aprotischen Medien nutzbar. Inwieweit das starre Gerüst von **2** zum Aufbau chiraler starker Basen geeignet ist, wird derzeit untersucht. Strukturell von **2** abgeleitete, sehr stark basische „Protonenschwämmen“ wurden bereits synthetisiert und untersucht<sup>[9]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

**1a · Cl**: 185 g (3.46 mol)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  werden bei ca.  $50^\circ\text{C}$  portionsweise zu einer Mischung von 235 g technischem Triethylentetramin (ca. 1.13 mol lineares Triethylentetramin) in 330 mL wasserfreiem  $\text{MeOH}$  und 400 mL wasserfreiem, peroxidfreiem Diethylenglycol-monomethylether gegeben. Anschließend wird innerhalb von 2 h eine Lösung von 66 g (1 mol) Malonsäuredinitril in 170 mL  $\text{MeOH}$  zu der siedenden Lösung gegeben, gegen Ende der Zugabe bildet sich ein Niederschlag.  $\text{MeOH}$  wird bei Normaldruck abdestilliert, der Rückstand 1.5 h auf  $180^\circ\text{C}$  erhitzt (starke Ammoniakentwicklung). Zu der heißen Mischung ( $80$ – $100^\circ\text{C}$ ) gibt man eine heiße Lösung von 100 mL Butylamin in 1.7 L 2-Propanol. Nach ca. 24 h bei  $0^\circ\text{C}$  isoliert man 176 g (82%) **1a · Cl**,  $\text{Fp} \approx 290^\circ\text{C}$  (Zers.).

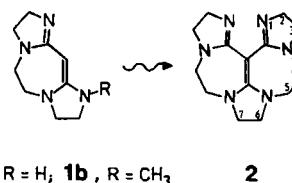
Einigegangen am 10. Juli,  
veränderte Fassung am 26. August 1987 [Z 2343]

- [1] K. Eiter, H. Oediger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 682 (1965) 62.
- [2] A. F. McKay, M. E. Kreling, *Can. J. Chem.* 35 (1957) 1438; C. Leumann, T. Früh, M. Göbel, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 99 (1987) 273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 261.
- [3] H. G. Viehe, Z. Janousek, *Angew. Chem.* 85 (1973) 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 806.
- [4] E. Oeser, *Chem. Ber.* 107 (1974) 627.
- [5] Für alle  $1 \cdot \text{ClO}_4^-$  liegen  $^1\text{H-NMR}$ -, UV- und IR-Daten sowie korrekte C,H,N,Cl-Analysen vor. Die Diperchlorate **3 · 2 ClO<sub>4</sub>** geben wegen ihrer Explosivität, freie Basen **2** wegen ihrer Feuchtigkeitsempfindlichkeit nur unbefriedigende Analysendaten. Ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3a** in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  zeigt nur sehr breite, unstrukturierte Signale. Die Diperchlorate wurden nur über die Schmelzpunkte charakterisiert: **3a · 2 ClO<sub>4</sub>**:  $\text{Fp} = 210^\circ\text{C}$ ; **3b · 2 ClO<sub>4</sub>**:  $\text{Fp} = 233$ – $236^\circ\text{C}$  (Zers.).
- [6] H.-U. Wagner, *Chem. Ber.* 107 (1974) 634.
- [7] Absolute Skala, durch UV/VIS-spektroskopisch verfolgte Titration mit  $[\text{Et}_2\text{Pr}_2\text{NH}] \text{BPh}_4^-$  (0.01 M Lösung,  $25^\circ\text{C}$ ) gegen Indikatoren bestimmt; R. Schwesinger, unveröffentlicht.
- [8] R. Schwesinger, *Chimia* 39 (1985) 269.
- [9] R. Schwesinger, M. Mißfeldt, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 11.

#### Neuartige, sehr stark basische, pentacyclische „Protonenschwämmen“ mit Vinamidinstruktur\*\*

Von Reinhard Schwesinger\*, Michael Mißfeldt, Karl Peters und Hans Georg von Schnering

Die Basizität von „Protonenschwämmen“ wird durch das Ausmaß der Abstoßung zwischen den freien Stickstoffelektronenpaaren, die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung im konjugaten Kation und die Protonenaffinität der chelatisierenden Gruppen bestimmt. Röntgenstrukturanalysen von Basen mit zwei tertiären Aminogruppen und deren Kationen<sup>[1,2]</sup> gaben oft Aufschluß über die ersten beiden Faktoren, spektroskopische Messungen auch über die Symmetrie der Wasserstoffbrücke<sup>[3]</sup>. Eine hohe thermodynamische Basizität ließ sich in diesen Systemen nur auf Kosten einer sehr geringen kinetischen Basizität erreichen<sup>[4]</sup>; mit schwächer basischen, sterisch anspruchslosen Gruppen<sup>[5]</sup> ist sie vermutlich überhaupt nicht zu verwirklichen. Die Erweiterung des stark basischen Systems **1**<sup>[6]</sup> um eine Dihydroimidazoleinheit versprach den Zugang zu sowohl thermodynamisch starken als auch kinetisch aktiven Basen.



**1a**,  $\text{R} = \text{H}$ , **1b**,  $\text{R} = \text{CH}_3$       **2**

Während man **3** direkt aus **4**<sup>[7]</sup> und Diethylentriamin erhält, sind **2** und seine Strukturanaloga **5** und **6** ergiebig nur durch symmetrischen Aufbau aus **4** über **7**, **8** und **9** zugänglich (Schema 1). **9a**–**c** sind Produkte von „Zip-Reaktionen“<sup>[8]</sup>, ihre unsymmetrischen Strukturen werden durch die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten belegt. In Tabelle 1 sind die Schmelzpunkte und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der neuen Verbindungen **2**, **5** und **6** zusammengefaßt.

Die Basen **2** und **5** sind mäßig stabil und mäßig löslich in aprotischen Lösungsmitteln; **6** ist stabil und besser löslich. Mit einem Äquivalent Säure bilden sie Mono-, z. B. **2 · H<sup>+</sup>**, mit zwei Äquivalenten Dikationen, z. B. **2 · 2 H<sup>+</sup>**.

Für Röntgenstrukturanalysen (Abb. 1) wurden Kristalle von **2 · 2 HClO<sub>4</sub>** durch Fällung aus Wasser sowie Kristalle von **2 · HBPh<sub>4</sub>** durch sukzessive Zugabe von 2-*tert*-Butylimino-2-diethylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphinan<sup>[10]</sup> und einer Lösung von  $\text{NaBPh}_4$  in Acetonitril zu einer Acetonitrillösung von **2 · 2 HClO<sub>4</sub>** gewonnen. Wir nahmen an, daß die Konformation von **2 · 2 H<sup>+</sup>** der der (weniger leicht handhabbaren) Base **2** ähneln könnte.

Das chelatgebundene Proton in **2 · H<sup>+</sup>** konnte annähernd lokalisiert und eindeutig N-4 zugeordnet werden (Abb. 1 links). Die Wasserstoffbrücke ist damit trotz des extrem kurzen N-4/N-19-Abstands (254.1 pm)<sup>[2]</sup>, vermutlich wegen der strukturbedingten Nichtlinearität<sup>[12]</sup> ( $\angle \text{N-4/H-4/N-19} = 137.6^\circ$ ), asymmetrisch. Diese Asymmetrie

[\*] Dr. R. Schwesinger, Dipl.-Chem. M. Mißfeldt  
Chemisches Laboratorium der Universität  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Dr. K. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

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