

chende Schwingung zu beobachten, doch könnte sie unter der Pd-Cl-Schwingung verborgen sein.

Trotz der Risiken, die mit ihrer Herstellung verbunden sind, sind **2a** und **2b** recht stabil, wenn sie einmal gebildet sind. Die Chancen für die Herstellung von freiem Se_2N_2 , möglicherweise über eine Eliminierung aus dem Addukt (wie sie beispielsweise für S_2N_2 ausgehend von Addukten mit AlCl_3 beobachtet wurde^[11]), und somit auch von $(\text{SeN})_x$ stehen folglich gut. Dieser Weg könnte sich tatsächlich als der erfolgversprechendste Weg zu dem erwähnten Polymer $(\text{SeN})_x$ erweisen, das sich bis jetzt der Synthese entzogen hat (was vor allem der Nichtflüchtigkeit von Se_2N_2 und der daraus resultierenden Untauglichkeit für eine Spaltung in der Gasphase analog derjenigen von S_4N_4 zu S_2N_2 zuzuschreiben ist)^[12].

Experimentelles

Die Salze mit den $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^-$ -Anionen und Se_4N_4 wurden wie beschrieben hergestellt, wobei letzteres **hochexplosiv** ist und **extrem** vorsichtig gehandhabt werden muß [10, 13].

2a: Festes Se_4N_4 (150 mg, 0.4 mmol) wurde zu einer Lösung von **1** (222 mg, 0.2 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) in einem dickwandigen Reaktionsrohr gegeben, das mit einer fettfreien Young-Schliffverbindung versehen war. Das Gemisch wurde unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt, und es wurde weiteres CH_2Cl_2 bis knapp unter den Ansatz des Schliffs zugegeben. Anschließend wurde das Rohr verschlossen und in ein auf 100 °C vorgeheiztes Ölbad getaucht. Nach etwa einstündigem ständigen Rühren bestand das Gemisch aus einer dunklen Lösung und einem dunklen, suspendierten Feststoff. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung an Luft durch Celite filtriert und auf 2 mL eingengt; Überschichten mit Ether und anschließende langsame Diffusion ergab eine größere Menge gut ausgebildete, dunkelorange Kristalle von **2a**. Ausbeute 48 mg (20 %).

2b: Dieses Salz wurde ähnlich wie **2a** durch Reaktion von Se_4N_4 (100 mg, 0.27 mmol) mit $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$ (122 mg, 0.14 mmol) in CH_2Cl_2 bei 100 °C hergestellt (Reaktionsdauer 1.5 h). Das erhaltene Gemisch wurde filtriert und im Vakuum auf ca. 10 mL eingengt. Nun wurde die Lösung erhitzt, um alle Feststoffe wieder zu lösen, und anschließend ca. 12 h bei –20 °C aufbewahrt, was eine größere Menge von orangen Nadeln ergab. Diese wurden von der Mutterlauge abgetrennt und wieder in CH_2Cl_2 (50 mL) gelöst; die Lösung wurde durch Celite filtriert und zur Trockne eingengt, wobei ein orangefarbener Feststoff zurückblieb (Ausbeute 44 mg). Eine zusätzliche kleine Menge unreiner Kristalle wurde durch Einengen der Mutterlauge erhalten; die Umkristallisation dieser Kristalle lieferte weitere 4 mg des reinen Produkts (Gesamtausbeute 48 mg, 33 % bezogen auf Pd).

Die Reaktion zwischen $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$ und Se_4N_4 im Molverhältnis 1:1 wurde in der gleichen Weise durchgeführt, wobei jedoch nur die Hälfte der Menge an Se_4N_4 eingesetzt wurde (50 mg, 0.135 mmol). Gesamtausbeute an **2b** 78 mg (53 % bezogen auf Pd).

Eingegangen am 9. Januar,
veränderte Fassung am 27. April 1995 [Z 7609]

Stichworte: Heterocyclen · Nitride · Selenverbindungen

- [1] a) H. G. Heal, *The Inorganic Heterocyclic Chemistry of Sulphur, Nitrogen and Phosphorus*, Academic Press, 1980; b) *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry: Sulfur-Nitrogen Compounds (Part 2)*, Springer, Berlin, 1985.
- [2] „The Chemistry of Inorganic Ring Systems“: T. M. Klapötke, *Stud. Inorg. Chem.* **1992**, 14, 409.
- [3] E. G. Awere, J. Passmore, P. S. White, T. Klapötke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1415.
- [4] K. Dehnicke, F. Schmock, K. F. Köhler, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 577.
- [5] P. F. Kelly, J. D. Woollins, *Chem. Soc. Rev.*, **1992**, 245.
- [6] Kristalldaten von **2a**: $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Cl}_6\text{P}_2\text{N}_2\text{Se}_2\text{Pd}_2$, $M = 1290.24$; triklin, $a = 9.786(2)$, $b = 14.456(3)$, $c = 9.582(2)$ Å, $\alpha = 107.89(2)$, $\beta = 95.79(2)$, $\gamma = 81.72(2)^\circ$; $V = 1274.2(5)$ Å³, Raumgruppe $P1$ (Nr. 2), $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.68$ g cm^{–3}, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 110.8$ cm^{–1}. Alle Messungen wurden auf einem Rigaku-AFC7S-Diffraktometer durchgeführt (Graphit-monochromatisierte $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, ω -2 θ -Scan-Methode bis zu einem 2 θ -Höchstwert von 120.4°. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur angewandt, die zu Transmissionsfaktoren von 0.67 bis 1.00 führte. Die Struktur wurde mit Schweratom-Patterson-Methoden gelöst und mit Hilfe von Fourier-Methoden erweitert; dabei wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert bis $R = 0.034$, für 2894 beobachtete Reflexe ($I > 3\sigma(I)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [7] H. Folkerts, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1011.
- [8] P. F. Kelly, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *Polyhedron*, **1991**, 10, 2337.
- [9] Siehe beispielsweise U. Thewalt, M. Burger, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 634.
- [10] V. C. Ginn, P. F. Kelly, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 963.
- [11] H. W. Roesky, J. Anhaus, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3682.
- [12] G. Wolmershäuser, G. R. Brulet, G. B. Street, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3586.
- [13] J. Adel, C. Ergezinger, R. Figge, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 639.

σ -Metathese als entscheidender Schritt für die Übergangsmetall-katalysierte Bildung von Ameisensäure aus Kohlendioxid und Wasserstoff? – Eine ab-initio-Untersuchung**

François Hutschka, Alain Dedieu* und Walter Leitner

Die homogenkatalytische Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäure ist Gegenstand aktueller experimenteller Untersuchungen^[1–3]. Hydridorhodium(I)-Komplexe sind hierbei sehr effektive Katalysatoren^[1–2]. Man geht davon aus, daß der Katalysezyklus mit der Insertion des CO_2 -Moleküls in die Metall-Wasserstoff-Bindung beginnt. Solche Insertionsreaktionen sind experimentell und theoretisch gut belegt^[4, 5]. Über die weiteren Schritte weiß man nur wenig. In den beiden neuesten Arbeiten auf diesem Gebiet wird eine Abfolge von Rh^{I} - und Rh^{III} -Zwischenstufen diskutiert.

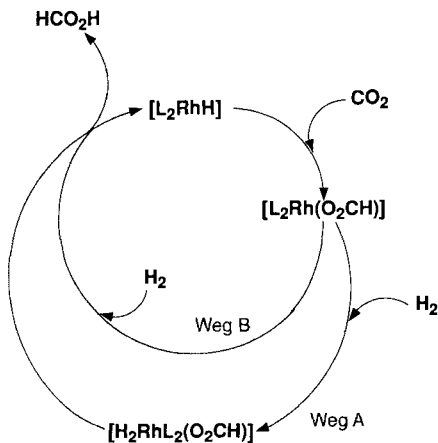
Als Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden hierbei $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\text{BF}_4$ (nbd = Norbornadien)^[2] sowie $[\{\text{Rh}(\text{cod})(\mu\text{-H})_4\}]$ und $[\{\text{Rh}(\text{cod})(\mu\text{-Cl})_2\}]$ (cod = 1,5-Cyclooctadien) in Gegenwart des zweizähligen Phosphanliganden $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$ ^[1a, 1d]. Im ersten Fall soll das Dihydridorhodium(III)-Kation $[\text{Rh}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3(\text{H})_2(\text{Solvens})]^+$ die katalytisch aktive Spezies sein, und die Bildung eines Hydridoformiorhodium(III)-Kations durch CO_2 -Insertion konnte nachgewiesen werden. Reduktive Eliminierung von Ameisensäure und anschließende oxidative Addition von H_2 wurden als Einzelschritte zur Rückbildung des Dihydridorhodium(III)-Kations vorgeschlagen. Im zweiten, sehr viel effektiveren System soll die neutrale Verbindung $[(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2)\text{Rh}(\text{H})]$ durch Insertion von CO_2 den Katalysezyklus einleiten. Der nächste Schritt wäre die oxidative Addition von H_2 an die Formiorhodium(I)-

[*] Dr. A. Dedieu, F. Hutschka
Laboratoire de Chimie Quantique, UPR 139 du CNRS
Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 88 61 2085
E-mail: dedieu@quantix.u-strasbg.fr
Dr. W. Leitner^[+]
Max-Planck-Gesellschaft
Arbeitsgruppe CO_2 -Chemie an der Universität Jena

[+] Neue Adresse:
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil durch das französisch-deutsche PROCOPE-Projekt gefördert (Nr. 94132). Die Rechnungen wurden auf IBM RS 6000-Workstations (Laboratoire de Chimie Quantique, Strasbourg; Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique IDRIS, Orsay) und auf DEC 3000/600S-Workstations (Centre Universitaire Régional de Ressources Informatiques CURRI, Strasbourg) durchgeführt. Den Mitarbeitern von IDRIS und CURRI danken wir für die Zusammenarbeit. Wir danken Dr. L. Padel und Frau Fersing für technische Unterstützung.

Zwischenstufe. Schließlich entsteht Ameisensäure durch reduktive Eliminierung aus einer Dihydridorhodium(III)-Zwischenstufe, wobei die Rhodium(I)-Verbindung freigesetzt wird (Weg A in Schema 1). Im Zuge unserer theoretischen Untersuchun-



Schema 1. L = Phosphan.

gen zum Koordinationsverhalten und zur Reaktivität des CO₂-Moleküls^[6] wandten wir unser Interesse diesen katalytischen Prozesse zu^[7]. Wir schlagen nun mit den Ergebnissen unserer Rechnungen einen alternativen Mechanismus vor (Weg B in Schema 1), bei dem die Oxidationsstufe I am Rhodiumzentrum während der gesamten Reaktion erhalten bleibt. Der Wechsel der Oxidationsstufe wird dabei durch eine σ -Metathesereaktion zwischen dem H₂-Molekül und dem Formiatokomplex vermieden.

Die ab-initio-MO/MP2-Rechnungen wurden mit dem Gaussian 92-Programmpaket für das Modellsystem *cis*-[HRh(PH₃)₂] + H₂ + CO₂ durchgeführt^[8]. Die Geometrien wurden mit der Gradiententechnik auf MP2-Niveau mit dem LANL1DZ-Basissatz optimiert^[8,9]. Die MP2-Energiewerte der stationären Punkte wurden mit einem „all electron“-Basissatz und Polarisationsfunktionen für die beteiligten Wasserstoffatome sowie für das Kohlenstoffatom und die Sauerstoffatome des CO₂-Moleküls^[13] erhalten. Die Anwendbarkeit des LANL1DZ-Basissatzes zur Geometrieoptimierung wurde überprüft, indem für einige Schlüsselstrukturen weitere Geometriebestimmungen mit dem „all electron“-Basissatz sowohl mit als auch ohne Polarisationsfunktionen durchgeführt wurden. In gleicher Weise wurden die auf MP2-Niveau erarbeiteten Schlußfolgerungen durch Rechnungen auf QCISD(T)-Niveau überprüft^[7c].

Abbildung 1 zeigt die optimierten Geometrien sowie die entsprechenden relativen Energien der verschiedenen Zwischenstufen und Übergangszustände für Weg B (Schema 1)^[16]. Sowohl Mechanismus A als auch B beginnen mit der Insertion des CO₂-Moleküls in die Rh-H-Bindung von [HRh(PH₃)₂]. Der zugehörige Übergangszustand ist mit den wichtigsten Geometrieparametern in Abbildung 2a dargestellt. Die CO₂-Insertion erfordert keinen großen Energieaufwand. Ein zuerst gebildeter Assoziationskomplex zwischen CO₂ und [HRh(PH₃)₂]^[7] wandelt sich mit einer berechneten Energiebarriere von nur 4.2 kcal mol⁻¹ um. Insgesamt entsteht der η^1 -Formiatokomplex in Abbildung 1 in einer mit -3.8 kcal mol⁻¹ exothermen Reaktion^[17,19]. Die Geometrie des Übergangszustandes (Abb. 2a) ähnelt weitgehend der von Sakaki und Musahi für die Insertion von CO₂ in die Rh-H-Bindung von [HRh(PH₃)₃] gefunde-

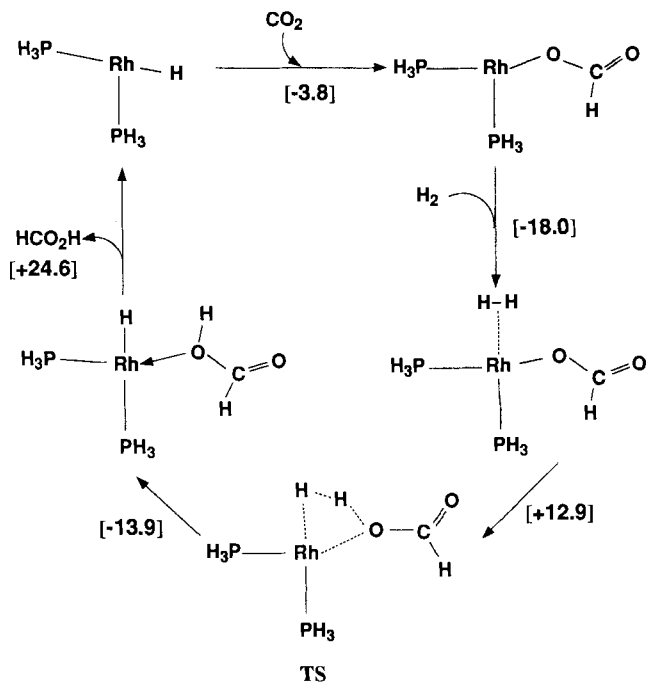


Abb. 1. Zwischenstufen und Übergangszustände (TS) für Weg B in Schema 1 (relative Energien in kcal mol⁻¹).

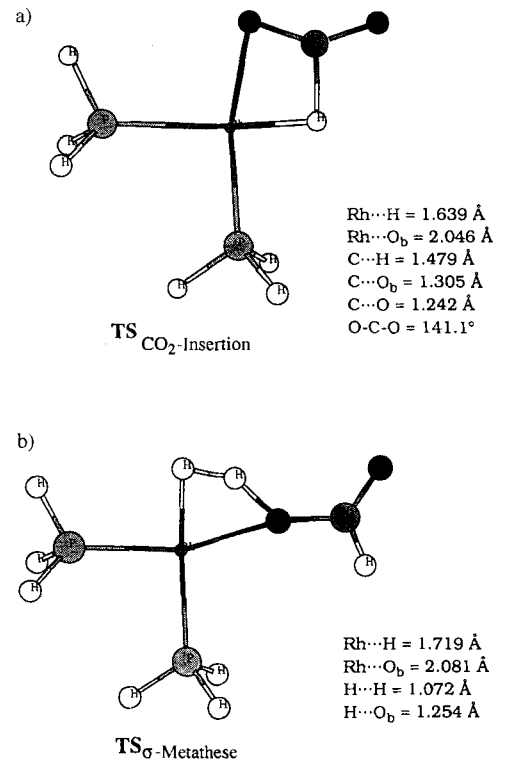


Abb. 2. a) Optimierte Struktur des Übergangszustandes (TS) für die Insertion von CO₂ in die Rh-H-Bindung von [HRh(PH₃)₂]. b) Optimierte Struktur des Übergangszustandes für die 2 σ + 2 σ -Metathesereaktion zwischen H₂ und [Rh(PH₃)₂(η^1 -O₂CH)].

nen^[5e]. Lediglich der Rh-O-Abstand ist in unserem Fall viel kürzer, da das Sauerstoffatom dazu neigt, die vierte, leere Koordinationsstelle am Rhodiumzentrum zu besetzen.

Der Reaktionsweg B ist durch einen Übergangszustand gekennzeichnet, der einer 2 σ + 2 σ -Metathesereaktion entspricht

(Abb. 2b)^[20]. Der Übergangszustand wird von zwei Zwischenstufen flankiert. Bei dem ersten handelt es sich um einen Assoziationskomplex zwischen H_2 und $[Rh(PH_3)_2(O_2CH)]$, der mit Rh-H-Abständen von 1.940 und 1.932 Å und einer im Vergleich zum H_2 -Molekül (ber. 0.738 Å) nur wenig aufgeweiteten H-H-Bindungslänge von 0.764 Å als Diwasserstoff-Komplex aufgefaßt werden kann. Dieser Komplex ist $18.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als $H_2 + [Rh(PH_3)_2(O_2CH)]$. Eine Energiebarriere von $12.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ muß überwunden werden, um von dieser Zwischenstufe zum Übergangszustand der σ -Metathesereaktion zu gelangen. Vom Übergangszustand gelangt man zu einer weiteren Zwischenstufe, in der die Ameisensäure an das Rhodiumzentrum gebunden bleibt und das Sauerstoffatom der Hydroxygruppe die vierte Koordinationsstelle besetzt. Man berechnet eine Rh-O-Bindungslänge von 2.140 Å, gegenüber 1.889 Å im dreifach koordinierten Formiatokomplex. Die dative Rh-O-Wechselwirkung ist für den relativ hohen Energiebedarf von $+24.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ der Dissoziation in HCO_2H und $[HRh(PH_3)_2]$ verantwortlich.

Die hervorstechendste Eigenschaft von Mechanismus B ist, daß er große Energieunterschiede vermeidet. Besonders die Energiebarriere für die $2\sigma + 2\sigma$ -Metathesereaktion ist recht gering, und dieser Schritt ist nicht der energieaufwendigste im gesamten Zyklus. Wir werten dies als zusätzlichen Hinweis auf die Möglichkeit solcher Reaktionen. Die geringe Energiebarriere kommt dadurch zustande, daß das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Rhodiums sowohl an der zu brechenden als auch an der zu bildenden σ -Bindung beteiligt ist^[22].

Die Dissoziation des HCO_2H -Moleküls vom $[HRh(PH_3)_2]$ -Komplex erfordert nach unseren Rechnungen den größten Energieaufwand; dieser Betrag kann aber in Lösung kleiner sein. Da das CO_2 -Molekül einen Prä-Assoziationskomplex mit $[HRh(PH_3)_2]$ bildet, könnte die Substitution der Ameisensäure durch CO_2 ferner im Katalysezyklus einem assoziativen Mechanismus folgen, der weniger Energieaufwand erfordert als der dissoziative Mechanismus.

Im Energieprofil von Mechanismus A treten für die einzelnen Stufen größere Unterschiede auf als bei Weg B. Für eine oxidative Addition von H_2 zu einem Isomer, aus dem eine anschließende reduktive Eliminierung von HCO_2H möglich ist, berechnet man einen Energiegewinn von $32.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Es überrascht nicht, daß die Bildung von HCO_2H und $[HRh(PH_3)_2]$ durch reduktive Eliminierung dann jedoch ein mit $38.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ endothermer Prozeß ist^[23]. Die Aktivierungsbarriere für die Abspaltung der Ameisensäure beträgt $23.8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Der Übergangszustand läge damit energetisch tiefer als die getrennten Reaktionsprodukte; ein angenommener Assoziationskomplex zwischen HCO_2H und $[HRh(PH_3)_2]$ hätte in diesem Fall einen um $4.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ niedrigeren Energieinhalt als der Übergangszustand^[24].

Nach diesen Rechnungen bietet Weg B offensichtlich eine sinnvolle Alternative zur konventionellen Variante A^[25]. Hinweise auf Mechanismen ohne sich abwechselnde Reduktions- und Oxidationsschritte kommen auch von anderer Seite^[26]. Beispielsweise hat man metallkatalysierte Hydroborierungen anhand von Experimenten^[27] und Rechnungen^[28] einen Mechanismus mit einer σ -Metathese vorgeschlagen. Dieser nach Woodward und Hoffmann verbotene $[2 + 2]$ -Prozeß wird erst durch die Einbeziehung eines d-Orbitals möglich^[22]. Die Stärke der gebildeten O-H-Bindung trägt ebenfalls zur Triebkraft der Reaktion bei. Man könnte einwenden, daß die Ergebnisse nur auf den neutralen Hydridobis(phosphan)rhodium-Komplex und nicht auf das Kation $[H_2Rh(PMe_2Ph)_3(\text{Solvens})]^+$ anwendbar sind, welches die aktive katalytische Spezies bei der Bildung von Ameisensäure aus H_2 und CO_2 mit $[Rh(nbd)(PMe_2Ph)_3]BF_4$

als Katalysator sein soll^[22]. Wegen der Isolobalbeziehung zwischen einem T-förmigen d^8 - $[ML_3]$ - und einem quadratisch-pyramidalen d^6 - $[ML_5]$ -Komplex^[29] kann man jedoch ebenso eine σ -Metathese zwischen H_2 und dem fünffach koordinierten d^6 -Komplekkation $[HRh(PMe_2Ph)_3(O_2CH)]^+$ (nach Abspaltung des Solvensmoleküls) betrachten. In einem Prozeß ohne reduktive Eliminierung von Ameisensäure und ohne anschließende oxidative Addition von H_2 behielte das Rhodiumatom während des gesamten Katalysezyklus die Oxidationsstufe III. Wir untersuchen nun diese Möglichkeit.

Eingegangen am 17. März,
veränderte Fassung am 13. Mai 1995 [Z 7804]

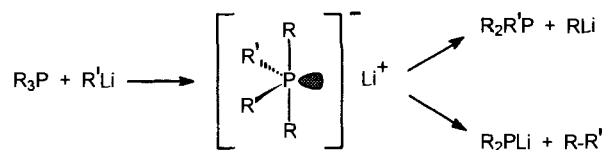
Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Hydrierungen · Katalyse · Kohlendioxid · Rhodiumverbindungen

- [1] a) E. Graf, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 623; b) F. Gaßner, W. Leitner, *ibid.* **1993**, 1465; c) T. Burgemeister, F. Kastner, W. Leitner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 739; d) W. Leitner, E. Dinjus, F. Gaßner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 257.
- [2] J.-C. Tsai, K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5117.
- [3] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature (London)* **1994**, 368, 231.
- [4] Neuere Beispiele: a) D. J. Darensbourg, M. Y. Darensbourg, L. Y. Goh, M. Ludvig, P. Wiegreffe, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7539; b) D. J. Darensbourg, H. P. Wiegreffe, P. W. Wiegreffe, *ibid.* **1990**, 112, 9252.
- [5] a) S. Sakaki, K. Ohkubo, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2020; b) C. Bo, A. Dedieu, *ibid.* **1989**, 28, 304; c) S. Sakaki, K. Ohkubo, *Organometallics* **1989**, 8, 2973; d) *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2583; e) S. Sakaki, Y. Musahi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3047.
- [6] a) S. Sakaki, A. Dedieu, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3278; b) A. Dedieu, F. Ingold, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1694; c) A. Dedieu, C. Bo, F. Ingold, *Enzymatic and Model Carboxylation and Reduction Reactions for Carbon Dioxide Utilization* (Hrsg.: M. Aresta, J. V. Schloss) (NATO ASI Ser. Ser. C **1990**, 176, 23); d) *Metal-Ligand Interactions; from Atoms to Clusters, to Surfaces* (Hrsg.: D. Salahub) (NATO ASI Ser. Ser. C **1992**, 378, 175); e) C. Jegat, M. Fouassier, M. Tranquille, J. Mascetti, I. Tommasi, M. Aresta, F. Ingold, A. Dedieu, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1279.
- [7] a) F. Hutschka, A. Dedieu, F. Gaßner, W. Leitner, unveröffentlicht; b) Im Prä-Assoziationskomplex ist CO_2 an das Rhodiumzentrum η^2 -koordiniert.
- [8] a) Gaussian 92, Revision E.2., M. J. Frisch, B. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1992**; b) Für die MP2-Rechnungen wurde die „frozen-core“-Näherung benutzt.
- [9] Basissatz in Valence-Doppel- ζ -Qualität: Dunning/Hay-Basis für die Atome der ersten Reihe des Periodensystems [10]; Huzinaga-Basis für die Wasserstoffatome [11a]. Für das Rhodium- und die Phosphoratom wurden effektive Rumpfpotentiale (bis zu den 4p-Elektronen am Rhodiumatom) benutzt [12] und die Valenzelektronen mit Doppel- ζ -Basissätzen beschrieben [12].
- [10] T. H. Dunning, P. J. Hay in *Modern Theoretical Chemistry* (Hrsg.: H. F. Schaefer III), Plenum, New York, **1977**, S. 1–8.
- [11] a) S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 1293; b) *Technical Report*, University of Alberta, Edmonton, **1971**.
- [12] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270.
- [13] Basissätze: (15,10,8) kontrahiert zu (6,4,4) für das Rhodiumatom [14], (11,7) und (9,5) Huzinaga-Standardbasissätze kontrahiert zu (4,3) und (3,2) für die Phosphor-, das Kohlenstoff- und die Sauerstoffatome [11b]. Die Wasserstoffatome wurden mit einer (4)<2> Basis beschrieben [11a]. Diesen Basissätzen wurden für folgende Atome Polarisationsfunktionen zugefügt: für das C-Atom (Exponent 0.63); für die O-Atome (Exponent 1.33); für die direkt an der Katalyse beteiligten H-Atome, d.h. die H-Atome aus dem H_2 -Molekül und den hydridischen Wasserstoff des $HRh(PH_3)_2$ -Systems (Exponent 0.8).
- [14] Der ursprüngliche Basissatz (15,9,8) [15] wurde durch Zufügen einer p-Funktion (Exponent 0.15) modifiziert.
- [15] A. Veillard, A. Dedieu, *Theor. Chim. Acta* **1984**, 65, 215.
- [16] Die Nullpunktenergien wurden nicht berücksichtigt. Die entsprechenden Gesamtenergien [Hartree] sind: H_2 – 1.1553, CO_2 – 188.0083, $[HRh(PH_3)_2]$ – 5360.8454, $[Rh(PH_3)_2(\eta^1-O_2CH)]$ – 5548.8597, $[H_2 \cdots Rh(PH_3)_2(\eta^1-O_2CH)]$ – 5550.0437, TS(σ -Metathese) – 5550.0231, $[HRh(PH_3)_2(HCO_2H)]$ – 5550.0452.
- [17] Die Werte wurden für die Singulett-Potentialhyperfläche berechnet. *cis*- $[HRh(PH_3)_2]$ hat im Gegensatz zu *trans*- $[RhCl(PH_3)_3]$ [18] keinen Triplett-Grundzustand. Das ergab die MP2-Optimierung der Singulett- und der Triplettstruktur, nach der der Singulettzustand $16.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ tiefer als der

Tripletzustand liegt [7]. Im Formiatokomplex mit dreifach koordiniertem Rhodiumzentrum liegt der Singulettzustand noch $2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ unter dem Tripletzustand.

- [18] N. Koga, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5454.
 [19] Selbstverständlich ist das η^2 -Isomer stabiler als das η^1 -Isomer (um $27.2 \text{ kcal mol}^{-1}$). Nach Tsai und Nicholas [2] kann man aber annehmen, daß das η^2 -Isomer wegen dieser hohen Stabilität nicht aktiv am Katalysezyklus teilnimmt.
 [20] Der Übergangszustand ist durch eine imaginäre Frequenz von 1511 i cm^{-1} für den Eigenvektor der σ -Metathese charakterisiert. Die Frequenzanalyse lieferte eine weitere imaginäre Frequenz mit einem sehr niedrigen Wert von 43 i cm^{-1} . Dieser sehr niedrige Wert ist gleichbedeutend mit einer nur geringen Abweichung von der C_s -Symmetrie und verschwindet bereits bei geringer Auslenkung von der C_s -Symmetrie. Ähnliches findet man bei der Bestimmung des Vierzentren-Übergangszustandes für die Addition einer C-H-Bindung des Methanmoleküls an die Metall-Stickstoff-Doppelbindung in $[\text{H}_2\text{Zr}=\text{NH}]$ [21].
 [21] T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10557.
 [22] a) M. L. Steigerwald, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 308; b) T. H. Upton, A. K. Rappé, *ibid.* **1985**, *107*, 1206; c) C. A. Jolly, D. S. Marynick, *ibid.* **1989**, *111*, 7968.
 [23] Ausgehend vom η^2 -Formiatokomplex $[\text{H}_2\text{Rh}^{\text{III}}(\text{PH}_3)_2(\eta^2\text{-O}_2\text{CH})]$ ist dieser Schritt selbstverständlich weitaus endothermer, da dieser $12.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ energieärmer als der η^1 -Komplex ist. Der η^2 -Komplex mit sechsfach koordiniertem Metallzentrum könnte durch oxidative Addition von H_2 an das $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_2(\eta^2\text{-O}_2\text{CH})]$ mit vierfach koordiniertem Metallzentrum entstehen, siehe auch Lit. [19]. Damit kann man vermutlich sowohl den η^2 -Formiatokomplex des ein- als auch des dreiwertigen Rhodiumzentrums als aktive Zwischenstufe im Katalysezyklus ausschließen.
 [24] Anschließend an den Übergangszustand der reduktiven Eliminierung bilden HCO_2H und $[\text{HRh}(\text{PH}_3)_2]$ einen Assoziationskomplex, in dem das Wasserstoffatom an das Rhodiumatom gebunden ist und die Formiatebene senkrecht zur Ebene des $[\text{HRh}(\text{PH}_3)_2]$ -Fragments steht. Diese Zwischenstufe liegt $4.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ tiefer als der Übergangszustand und lagert sich in die nochmals $5.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabilere quadratisch planare Zwischenstufe $[\text{HRh}(\text{PH}_3)_2(\text{HCO}_2\text{H})]$ aus Reaktionsweg B um [7a].
 [25] Für die Bildung des *cis*-Isomers der Ameisensäure kommen wir zu ähnlichen Ergebnissen [7a].
 [26] a) T. Hosokawa, S. I. Murahashi, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 49; b) A. M. Joshi, B. R. James, *Organometallics* **1990**, *9*, 199; c) L. Versluis, T. Ziegler, *ibid.* **1990**, *9*, 2985; d) R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1471.
 [27] J. F. Hartwig, S. Bhandari, P. R. Rablen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1839.
 [28] D. G. Musaev, A. M. Mebel, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10693.
 [29] a) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711; b) T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**, S. 352–356.

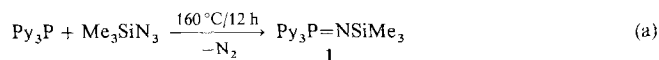
substituierten Phosphinoxiden mit metallorganischen Basen. Unter Substituentenkopplung werden hierbei bevorzugt Biaryle gebildet^[4]. Aryl- und heteroarylsubstituierte tertiäre Phosphane können unter Substituentenaustausch^[5] (Schema 1, oben) und Substituentenkopplung^[6] reagieren (Schema 1, unten).



Schema 1.

Im Hinblick auf den Einfluß von Pyridylsubstituenten am Phosphoratom^[7] interessierte uns das Reaktionsverhalten von Organolithiumverbindungen mit Iminophosphoranen $\text{R}_3\text{P}=\text{NR}'$, die als ungesättigte P^{V} -N-Verbindungen N-Analoga der Phosphor-Ylide und Phosphinoxide sind^[8].

Es wurden sowohl $\text{Py}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ **1** ($\text{Py} = 2$ -Pyridyl) als auch das hierzu isoelektronische Phenylderivat $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ **2** mit Methyllithium umgesetzt und die Strukturen der resultierenden Lithiumverbindungen aufgeklärt. **1** läßt sich durch Staudinger-Reaktion aus Tri(2-pyridyl)phosphan und Trimethylsilylazid darstellen [Gl. (a)].



1 reagiert spontan mit Methyllithium in Diethylether bei -78°C unter Farbumschlag der Lösung von farblos nach dunkelgrün. Aus der Reaktionslösung wachsen nach 2 d Lagerung bei 0°C goldbraune Nadeln.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse^[9] ist in Abbildung 1 dargestellt. Das Iminophosphoran **1** geht unter Erniedrigung der Oxidationsstufe des Phosphor-Atoms von V auf III in

Substituentengesteuerte Reaktionen von Iminophosphoranen mit Methyllithium**

Alexander Steiner und Dietmar Stalke*

Professor Paul von Ragué Schleyer zum 65. Geburtstag gewidmet

Phosphor-Ylide $\text{R}_3\text{P}=\text{CR}_2$ und Phosphinoxide $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$ sind in der Lage, mit Nucleophilen Reaktionen einzugehen, die über hypervalente Zwischenstufen verlaufen. Diese können elektronisch den valenzexpandierten Anionen $[\text{PX}_4]^-$ an die Seite gestellt werden^[1, 2]. Gut untersucht ist die Wittig-Reaktion, in der aus einem Phosphor-Ylid und einer Carbonylverbindung intermediär gebildetes Oxaphosphetan in Phosphinoxid und das entsprechende Olefin zerfällt^[3]. Ein anderes Beispiel für die eingangs erwähnten Reaktionen ist die Umsetzung von pyridyl-

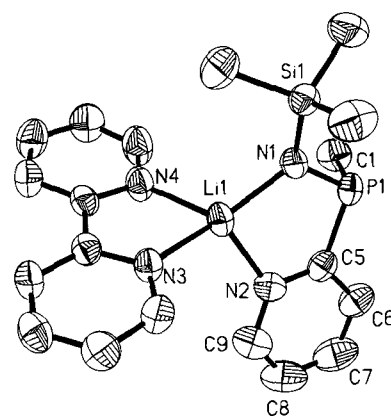


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: P1-N1 163.4(3), N1-Si1 167.5(3), P1-C1 183.8(4), P1-C5 184.9(4), C5-N2 134.7(4), Li1-N1 195.1(6), Li1-N2 203.3(6), Li1-N3 209.5(6), Li1-N4 207.0(7); N1-P1-C5 102.8(2), P1-N1-Si1 123.1(2), N1-Li1-N2 91.7(2), N3-Li1-N4 78.6(2).

das Lithiumphosphinamid **3** über. Das Lithium-Ion wird zusätzlich durch das bei dieser Reaktion entstandene Substituentenkopplungsprodukt 2,2'-Bipyridyl abgesättigt. Schema 2 zeigt einen denkbaren Reaktionsmechanismus.

Methyllithium wird zunächst so an die $\text{P}=\text{N}$ -Bindung addiert, daß das Methanid-Ion an das Phosphoratom angelagert

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Stalke, Dr. A. Steiner
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
 Telefax: Int. + 551/392582

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