

scheint allerdings zunächst bei einem Peak bei 27.1 min, der mit der Zeit zugunsten des bei 2.6 min erscheinenden Peaks abgebaut wird. Vermutlich handelt es sich bei der dem ersten Peak zuzuordnenden Verbindung um ein platinisiertes Dinucleotid mit dem eingebauten platinisierten Thymidin, d. h., offenkundig führt die Modifikation zu einer Verlangsamung der enzymatischen Hydrolyse. Derartige Produkte enzymatischer Hydrolyse für modifizierte Oligonucleotide sind bekannt<sup>[22]</sup>. Die Gegenwart von Pt in den synthetisierten Oligonucleotiden wurde qualitativ mit  $\text{SnCl}_2$  dünnstschichtchromatographisch sowie elektrochemisch nachgewiesen<sup>[23]</sup>. Eine quantitative Pt-Analyse mit Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) ergab 1.05 Pt pro Tetramer bzw. Dodecamer.

Mittelfristiges Ziel unserer Arbeiten ist es, plattinierte Oligonucleotide zu synthetisieren, die in der Lage sind, über das Metall-Ion mit Zielsequenzen von RNA oder DNA zu reagieren. Entsprechende Reaktionen sind mit den von uns erhaltenen, koordinativ abgesättigten Platin-Oligonucleotiden nicht zu erwarten. Sie könnten dann zur Entwicklung brauchbarer chemischer Nucleinsäure-Sonden und/oder Antisense- und Antigen-Agentien führen<sup>[24]</sup>.

Eingegangen am 18. August,  
veränderte Fassung am 27. November 1995 [Z 8322]

**Stichworte:** Cytostatica · DNA-Synthese · Oligonucleotide · Platinverbindungen

- [1] M. E. Heim in *Metal Complexes in Cancer Chemotherapy* (Hrsg.: B. K. Keppler), VCH Weinheim, 1993, S. 9ff.
- [2] S. E. Sherman, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **1987**, 87(5), 1153–1181; W. I. Sundquist, S. J. Lippard, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 100, 293–322; E. Holler in *Metal Complexes in Cancer Chemotherapy* (Hrsg.: B. K. Keppler), VCH, Weinheim, 1993, S. 37ff.; J. Reedijk, A. M. J. Fichtinger-Schepman, A. T. van Oosterom, P. van de Putte, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, 67, 53–89.
- [3] B. Lippert, *Prog. Inorg. Chem.* **1989**, 37, 1–97; S. Yao, J. P. Plastaras, L. G. Marzilli, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6061–6077; G. Admiraal, M. Alink, C. Altona, F. J. Dijt, C. J. van Garderen, R. A. G. de Graaff, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 930–938.
- [4] C. A. Lepre, K. G. Strothkamp, S. J. Lippard, *Biochemistry* **1987**, 26, 5651–5657; L. J. Naser, A. L. Pinot, S. J. Lippard, J. M. Essigmann, *ibid.* **1988**, 27, 4357–4367; C. A. Lepre, L. Chassot, C. E. Costello, S. J. Lippard, *ibid.* **1990**, 29, 811–823; K. M. Comess, C. E. Costello, S. J. Lippard, *ibid.* **1990**, 29, 2102–2110; D. P. Bancroft, C. A. Lepre, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6860–6871; V. Brabec, M. Sip, M. Leng, *Biochemistry* **1993**, 32, 11676–11681; V. Brabec, M. Leng, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, 90, 5345–5349; J. M. Malinge, C. Perez, M. Leng, *Nucleic Acids Res.* **1994**, 22, 3834–3839.
- [5] B. C. Froehler, M. D. Matteucci, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 469–472; B. C. Froehler, P. G. Ng, M. D. Matteucci, *Nucleic Acids Res.* **1986**, 14, 5399–5407; P. J. Garreg, T. Regberg, J. Stawinski, R. Stroemberg, *Chem. Scr.* **1986**, 26, 59–61.
- [6] M. J. Gait in *An Introduction to Modern Methods of DNA Synthesis* (Hrsg.: M. J. Gait), IRL Press Oxford, 1984, S. 1–22.
- [7] R. A. Jones in *Preparation of Protected Desoxyribonucleosides* (Hrsg.: M. J. Gait), IRL Press, Oxford, 1984, S. 23–34; H. Takaku, S. Yamakage, O. Sakatsume, M. Ohtsuki, *Chem. Lett.* **1988**, 10, 1675–1678.
- [8] Synthese in Analogie zu der des K-Salzes von Thymin: C. J. L. Lock, P. Pilon, B. Lippert, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 2533–2537; Na-Salz analog zu 2 mittlerweile ebenfalls hergestellt und zu 3 umgesetzt.
- [9] Vorschrift: 206 mg (0.3 mmol) 2 wurde durch mehrfache Destillation im Vakuum mit wasserfreiem Pyridin wasserfrei gemacht und mit 90 mg (0.3 mmol)  $\text{trans}[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]$  in 1.5 mL DMF (5 h 50 °C, 3 d 22 °C) umgesetzt. Nachdem DMF im Vakuum abgezogen war, wurden 6 mL MeOH zugegeben, nach 24 h filtriert und das Filtrat zur Trockene gebracht. Nach Umfällen in Aceton wurde das so erhaltene Produkt 3 (255 mg, 86 %) ohne weitere Reinigung eingesetzt.
- [10] Elementaranalysen für C, H, N, Cl zufriedenstellend; Nachweis von Na und K mit Rasterelektronenmikroskopie (SEM); IR (KBr):  $\nu(\text{Pt-Cl})$  330  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_2]\text{DMF}$ ):  $\delta$  (3) = 1.47 (s, 3 H, 5- $\text{CH}_3$ ), 2.28–2.41 (m, 2 H, H-2', H-2''), 3.26–3.44 (m, 2 H, H-5', H-5''), 3.80 (s, 6 H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 4.21 (m, 1 H, H-4'), 4.15 (m, 1 H, H-4''), 4.95 (m, 1 H, H-3'), 6.41 (m, 1 H, H-1'), 6.79 (d,  $J(^1\text{P}, ^1\text{H}) = 577 \text{ Hz}$ , 1 H, H-P), 6.93–7.53 (m, 13 H, DMTr), 7.50 laut  $^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$  (s, 1 H, H-6);  $^{195}\text{Pt-NMR}$  ( $[\text{D}_2]\text{DMF}$ ):  $\delta = -2265$  relativ zu  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ . Die NMR-Messungen wurden an Bruker-AC 200; -AM 300- sowie -DRX-400-Geräten durchgeführt.
- [11] T. G. Appleton, A. J. Bailey, K. J. Barnham, J. R. Hall, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3077–3082 und zit. Lit.
- [12]  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_2]\text{DMF}$ ):  $\delta$  (1) = 1.46 (s, 3 H, 5- $\text{CH}_3$ ), 2.44–2.47 (m, 2 H, H-2', H-2''), 3.23–3.46 (m, 2 H, H-5', H-5''), 3.80 (s, 6 H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 4.21 (m, 1 H, H-4'), 4.99 (m, 1 H, H-3'), 6.36 (m, 1 H, H-1'), 6.78 (d,  $J(^1\text{P}, ^1\text{H}) = 582 \text{ Hz}$ , 1 H, H-P), 6.94–7.52 (m, 13 H, DMTr), 7.65 (s, 1 H, H-6), 11.42 (s, 1 H, 3-NH).
- [13] O. Renn, B. Lippert, I. Mutikainen, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 218, 117–120, zit. Lit.
- [14] P. J. Garreg, I. Lindt, T. Regberg, J. Stawinski, R. Strömberg, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4051–4054.
- [15] Synthese des 12mers: Für die unmodifizierten Monomere wurden Nucleosidphosphonate von Millipore verwendet, Entschützung mit konz.  $\text{NH}_3$  (7 h, 50 °C); Reinigung mit RP-HPLC (Material Nucleosil 100, C18, 7  $\mu\text{m}$ ; 15–25 % MeOH, Gradient in 0.1 M  $\text{NH}_4\text{OAc}$  über 30 min) sowie Ionenaustausch-HPLC. Synthese des 4mers: Als Träger wurde PAC-dA (Pharmacia) verwendet, für das unmodifizierte dC wurde  $i\text{Bu-dC-H-phosphonat}$  synthetisiert (nach Standardprozeduren), Entschützung mit 0.17 M NaOH, 1–2 Tage bei Raumtemperatur, Reinigung analog zu der des 12mers, aber 10–20 % MeOH-Gradient in 0.1 M  $\text{NH}_4\text{OAc}$  über 30 min.
- [16] R. Pfab, P. Jandik, B. Lippert, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 66, 193–204.
- [17] Synthese von  $\text{trans}[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{N}_3\text{-T})\text{Pt}]$  analog [9], Umsetzung zu  $[(\text{NH}_3)_3(\text{N}_3\text{-T})\text{Pt}]^+$  durch Reaktion mit  $\text{NH}_3$  (konz.) für 30 min bei 90 °C und Abziehen des überschüssigen  $\text{NH}_3$  (konz.) im Vakuum.
- [18] Deplatinierung in 0.05 M Tris · HCl, pH = 8.0 mit 0.3 M NaCN bei 50 °C für 24 h, Gelelektrophorese in 40 % Acrylamid/Bisacrylamid + 7 M Harnstoff.
- [19] Synthese der unmodifizierten Vergleichs oligonucleotide am Gene Assembler (Pharmacia) unter Verwendung des Amidit-Verfahrens mit den entsprechenden Standardreagentien von Pharmacia, Entblockung mit konz. Ammoniak (6 h, 50 °C), Entsalzung des 4mers mit Sephadex G-10 (Pharmacia), des 12mers mit Sephadex G-25 (Pharmacia).
- [20] S. Schmidt, C.-D. Pein, H.-J. Fritz, D. Cech, *Nucleic Acids Res.* **1992**, 20, 2421–2426.
- [21] Zahl der Basen des platinisierten 12mers durch Integrationsflächenvergleich mit denen des unmodifizierten Oligos (berechnet, theoretisch): A (6.0, 6); C (1.1, 1); G (2.1, 2); T (2.2, 2).
- [22] A. Eastman, M. M. Jennerwein, D. L. Nagel, *Chem. Biol. Interact.* **1988**, 67, 71–80.
- [23] E. Merck, *Anfärbereagentien für Dünnschicht- und Papier-Chromatographie*, Darmstadt, 1980, S. 109; J. Wang, J. Zadei, M. S. Lin, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 237, 281–287.
- [24] O. Krizanovic, M. Sabat, R. Beyerle-Pfnür, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5538–5548.

## Neuartige neutrale und anionische Rhodium-Komplexe mit Imidoliganden\*\*

Cristina Tejuel, You-Mao Shi, Miguel A. Ciriano\*,  
Andrew J. Edwards, Fernando J. Lahoz und  
Luis A. Oro\*

Das Interesse an der Chemie von Imido-Übergangsmetall-Komplexen<sup>[1]</sup> ist in den letzten Jahren stark gestiegen. Man nimmt an, daß diese Verbindungen in vielen wichtigen Katalyseprozessen wie der Ammoxidation von Propen<sup>[2]</sup>, der Reduktion von Nitrilen<sup>[3]</sup>, dem Transfer von Imid-Gruppen<sup>[4]</sup> und der Reduktion sowie der Carbonylierung von Nitroarenen<sup>[5]</sup> intermediär auftreten. Zudem sind sie Modellverbindungen für Habers Ammoniaksynthese. Die meisten Komplexe mit Imidoliganden enthalten frühe Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen,

[\*] Dr. M. A. Ciriano, Prof. L. A. Oro, Dr. C. Tejuel, Dr. Y.-M. Shi,  
Dr. A. J. Edwards, Dr. F. J. Lahoz  
Departamento de Química Inorgánica  
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón  
Universidad de Zaragoza-C.S.I.C., E-50009-Zaragoza (Spanien)  
Telefax: Int. + 76/761143

[\*\*] Wir danken der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGL-CYT) für die finanzielle Unterstützung (Projekte PB94-1186 und PB92-86-C2) und ein Stipendium für Y.-M. S. (als Gast des Dalian Institut of Chemical Physics, chinesische Akademie der Wissenschaften) sowie dem Human Capital and Mobility Program der Europäischen Union (CT93-0347) für ein Stipendium für A. J. E.

und es sind nur wenige mit späten Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen bekannt<sup>[6]</sup>. Die einzigen Beispiele von Komplexen mit Rhodium in niedrigen Oxidationsstufen sind zweikernige Amido-Imido-Tautomere, die durch dppm-Brückenliganden stabilisiert werden<sup>[6a]</sup> (dppm = Methandiylbis(diphenylphosphan)). Wir berichten hier über die ersten neutralen sowie anionischen, durch Imidoliganden verbrückten Rhodium-Cluster. Sie enthalten Dien- und Carbonylgruppen als weitere Liganden und weisen interessante neuartige Bindungs- und Strukturmerkmale auf.

Die Reaktionen äquimolarer Mengen der Komplexe  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{dien})\}_2]$  mit *para*-Toluidin und Butyllithium (im Verhältnis 1:2) in Diethylether bei Raumtemperatur liefern die Komplexe  $[\text{Rh}_4(\mu\text{-imido-}\kappa\text{N})_2(\text{dien})_4]$  (dien = 1,5-Cyclooctadien (cod) (1), Tetrafluorbenzobarrelen (tfb) (2)) in hohen Ausbeuten als dunkelrote Kristalle. Die Charakterisierung dieser neuartigen Komplexe als Cluster mit Imidoliganden beruht auf spektroskopischen Daten und einer Kristallstrukturanalyse<sup>[7]</sup>. Im neutralen, vierkernigen Komplex **1** (Abb. 1) überdachen zwei Imidoliganden

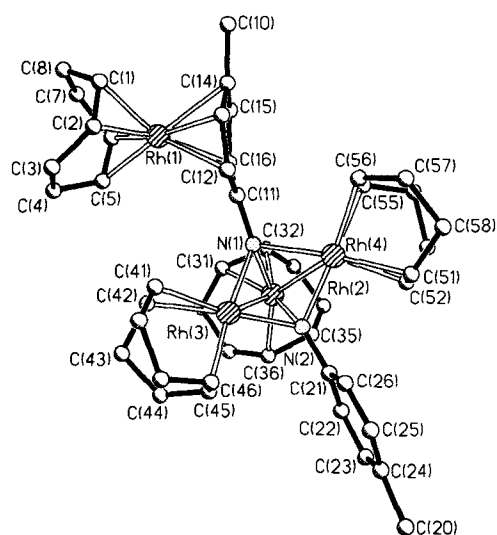
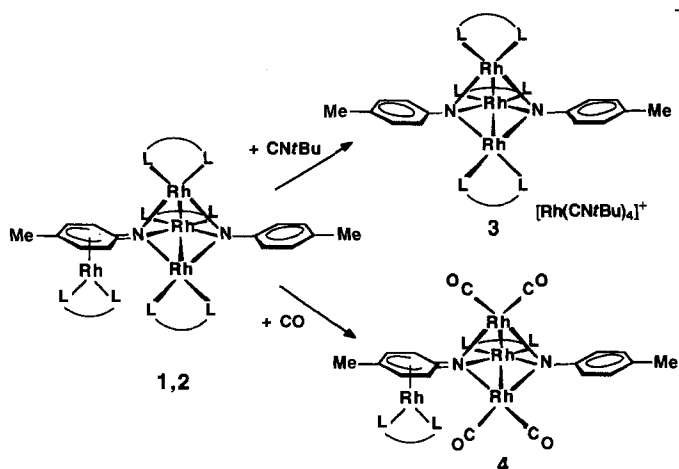


Abb. 1. Molekülstruktur von **1**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh(2)–Rh(3) 2.765(1), Rh(2)–Rh(4) 2.774(1), Rh(3)–Rh(4) 3.108(1), Rh(2)–N(1) 2.107(3), Rh(2)–N(2) 2.112(3), Rh(3)–N(1) 2.088(3), Rh(3)–N(2) 2.058(3), Rh(4)–N(1) 2.139(3), Rh(4)–N(2) 2.043(3), N(1)–C(11) 1.355(5), N(2)–C(21) 1.422(6), Rh(1)–C(12)/C(16) 2.224–2.375(5), Rh(1)–C(11) 2.576(11); Rh(3)–Rh(2)–Rh(4) 68.27(3), Rh(2)–Rh(3)–Rh(4) 56.00(2), Rh(2)–N(1)–Rh(3) 82.5(1), Rh(2)–N(1)–Rh(4) 81.6(1), Rh(3)–N(1)–Rh(4) 94.7(1), C(11)–N(1)–Rh(2) 138.2(3), C(11)–N(1)–Rh(3) 130.8(3), C(11)–N(1)–Rh(4) 114.1(3), Rh(2)–N(2)–Rh(3) 83.0(1), Rh(2)–N(2)–Rh(4) 83.8(1), Rh(3)–N(2)–Rh(4) 98.6(1), C(21)–N(2)–Rh(2) 138.1(3), C(21)–N(2)–Rh(3) 119.7(3), C(21)–N(2)–Rh(4) 122.2(3).

den mit ihren Stickstoffatomen beide Seiten eines aus drei Rhodiumatomen aufgespannten Dreiecks, wobei der Phenylenring eines dieser Liganden zusätzlich ein isoliertes  $[\text{Rh}(\text{cod})]$ -Fragment koordiniert. Die drei verbleibenden Cyclooctadien-Liganden sind jeweils an ein Rhodiumatom des dreieckigen Clusterkerns gebunden. Dabei liegen entlang zwei Kanten bindende Rh–Rh-Wechselwirkungen vor, während die dritte Kante etwas länger ist, und hier offensichtlich keine Bindung besteht. Unter Vernachlässigung der Metall-Metall-Wechselwirkungen ist jedes Rhodiumatom des Metallclusters quadratisch-planar koordiniert. Die im Kristall gefundene Struktur von **1** bleibt auch in Lösung erhalten. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **1** und **2** zeigen für die beiden Phenylenringe zwei unterschiedliche Signalsätze mit wohldefinierten A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Mustern, von denen einer als Folge der  $\pi$ -Koordination des vierten Rhodiumatoms um etwa 1 ppm zu

höherem Feld verschoben ist. Darüber hinaus treten für zwei Typen von Dienliganden Signale im Verhältnis 3:1 auf, die zu den am Metallcluster bzw. zu dem am isolierten Rhodiumatom gebundenen Liganden gehören. Der Komplex **1** ist das erste Beispiel für einen  $\mu_3$ -Imido-Rhodium-Komplex. Anders als in ähnlichen Clustern wie  $[\text{Os}_3(\text{NC}_6\text{H}_5)_2(\text{CO})_9]^{18}$ , in dem die entsprechenden Abstände annähernd gleich groß sind, unterscheiden sich die mittleren Rh–N-Bindungslängen bei den beiden überdachenden Liganden in **1** beträchtlich (0.04 Å). Die  $\eta^5$ -Cyclohexadienyl-artige Koordination des Imidoliganden an das vierte Rhodiumatom folgt aus der Abweichung des *ipso*-Kohlenstoffatoms von der Ringebene (der Winkel zwischen der vom *ipso*- und von den *ortho*-Kohlenstoffatomen aufgespannten Ebene und der mittleren Ringebene beträgt 17.4(4)°) sowie aus dem Rh–C<sub>*ipso*</sub>-Abstand, der 0.294 Å größer ist als der mittlere Rh–C-Abstand bei diesem Liganden. Mit dieser bemerkenswerten Koordination geht eine deutliche Verkürzung der C<sub>*ipso*</sub>–N-Bindung einher, die demzufolge partiellen Doppelbindungscharakter aufweist<sup>[9]</sup>. Diese Daten deuten auf eine Ladungsdelokalisierung vom Stickstoffatom zum Phenylenring hin. Fünfkernige Komplexe, gebildet durch die Koordination von einkernigen kationischen Spezies wie  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{S}_x]\text{BF}_4$  (S = Solvens) durch die freie Phenylgruppe in **1**, konnten nicht erhalten werden, da in **1** Koordinationsstellen mit ausreichender Elektronendichte fehlen. Allerdings ist das Stickstoffatom des Imidoliganden so nucleophil, daß die Komplexe **1** und **2** mit Methanol langsam zu den bekannten Methoxo-Komplexen  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{dien})\}_2]$  und *para*-Toluidin reagieren.

Vereinfacht können die Komplexe **1** und **2** als Verwandte des bekannten  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{BPh}_4]$  betrachtet werden, wobei die dreikernige Einheit die Rolle des BPh<sub>4</sub><sup>–</sup>-Ions übernimmt. Allerdings scheint die  $\eta^5$ -Koordination des Imidoliganden anders als die von  $\pi$ -koordinierenden Arenliganden in entsprechenden Rhodium-Komplexen<sup>[10]</sup> nicht labil zu sein. Für die Herstellung von anionischen Komplexen mit  $\mu_3$ -Imidoliganden, z.B.  $[\text{Rh}_3(\mu\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{N})_2(\text{tfb})_3]^-$ , ist daher die Bildung sehr stabiler Kationen wie  $[\text{Rh}(\text{CN}t\text{Bu})_4]^+$  erforderlich. So führt die Reaktion von **2** mit CN*t*Bu im Überschuß unter Aufhebung der Rh– $\pi$ -Cyclohexadienyl-Wechselwirkung zum Komplex  $[\text{Rh}(\text{CN}t\text{Bu})_4]^-$  **3** mit anionischem Imido-Rhodium-Cluster (Schema 1). Der Komplex **3** läßt sich in Form gelber Kristalle in 75 % Ausbeute isolieren; die spektroskopischen Eigenschaften von **3** entsprechen den Erwartungen. Das Anion kann Negativ-Ionen-FAB-massenspektrometrisch detektiert



Schema 1. Reaktionen der Komplexe **1** und **2**. L = Dienligand: cod (**1**, **4**), tfb (**2**, **3**).

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Komplexe 1–4 [a].

1:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  = 6.61 ( $\delta_{\text{A}}$ , 2H, Ph), 6.32 ( $\delta_{\text{B}}$ ,  $J_{\text{AB}}$  = 8.4 Hz, 2H, Ph), 5.60 ( $\delta_{\text{A}}$ , 2H, Ph<sup>a</sup>), 5.36 ( $\delta_{\text{B}}$ ,  $J_{\text{AB}}$  = 7.0 Hz, 2H, Ph<sup>a</sup>), 4.18 (br. s, 4H, =CH<sup>a</sup>), 3.54 (br. s, 12H, =CH), 2.44 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 2.33 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.17 (s, 3H, Me), 2.08 (s, 3H, Me<sup>a</sup>), 2.01 (d, 8.24, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.84 (d, 7.69, 12H,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  = 166.7 (br. s, *ipso*-C, Ph), 161.5 (br. s, *ipso*-C, Ph<sup>a</sup>), 130.0 (C4, Ph), 126.8 (C3, Ph), 125.2 (q,  $J(\text{Rh,C})$  = 1 Hz, C2, Ph), 107.5 (d,  $J(\text{Rh,C})$  = 2 Hz, C4, Ph<sup>a</sup>), 101.7 (d,  $J(\text{Rh,C})$  = 3 Hz, C3, Ph<sup>a</sup>), 94.0 (m, C2, Ph<sup>a</sup>), 77.0 (d,  $J(\text{Rh,C})$  = 13 Hz, =CH), 73.4 (br. s, =CH<sup>a</sup>), 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1 ( $\text{CH}_2$ ), 20.4 (Me), 18.6 (Me<sup>a</sup>); MS ( $\text{FAB}^+$ ):  $m/z$  (%): 1054 ( $M^+$ , 5), 843 ( $M^+ - \text{Rh}(\text{cod})$ , 48)

2:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  = 6.46 ( $\delta_{\text{A}}$ , 2H, Ph), 5.96 ( $\delta_{\text{A}}$ , 2H, Ph<sup>a</sup>), 5.82 ( $\delta_{\text{B}}$ ,  $J_{\text{AB}}$  = 8.20 Hz, 2H, Ph), 5.34 ( $\delta_{\text{B}}$ ,  $J_{\text{AB}}$  = 7.1 Hz, 2H, Ph<sup>a</sup>), 5.53 (br. s, 6H, HC), 5.04 (br. s, 2H, HC<sup>a</sup>), 3.62 (br. s, 4H, =CH<sup>a</sup>), 3.19 (br. s, 6H, =CH), 3.06 (br. s, 6H, =CH), 1.97 (s, 3H, Me), 1.91 (s, 3H, Me<sup>a</sup>);  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  = -146.6 (m, 2F<sup>a</sup>), -148.9 (m, 6F), -158.7 (m, 2F<sup>a</sup>), -162.1 (m, 6F); MS ( $\text{FAB}^+$ ):  $m/z$  (%): 1526 ( $M^+$ , 10), 1197 ( $M^+ - \text{Rh}(\text{tbf})$ , 30)

3: IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 2156 (s)  $\text{cm}^{-1}$  (CN);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  = 6.43 ( $\delta_{\text{A}}$ , 4H, Ph), 6.05 ( $\delta_{\text{B}}$ ,  $J_{\text{AB}}$  = 8.2 Hz, 4H, Ph), 5.42 (br. s, 6H, HC), 2.95 (br. s, 12H, =CH), 1.98 (s, 6H, Me), 1.53 (t, 36H, CNtBu);  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  = -150.2 (m, 6F), -164.1 (m, 6F);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  = 163.7 (br. s, *ipso*-C, Ph), 140.2 (C4, Ph), 137.5 (m, tbf), 130.5 (m, tbf), 129.0 (m, tbf), 126.9 (C3, Ph), 121.5 (q,  $J(\text{Rh,C})$  = 1 Hz, C2, Ph), 45.2 (d,  $J(\text{Rh,C})$  = 10 Hz, =CH, tbf), 39.9 (CH, tbf), 30.5 (CNtBu), 20.4 (Me); MS ( $\text{FAB}^-$ ):  $m/z$  (%): 1197 (Anion von 3, 78); MS ( $\text{FAB}^+$ ):  $m/z$  (%): 435 (Kation von 3, 100);  $A_m$  (Aceton) =  $61.8 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$

4: IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2035 (m, CO), 2016 (s, CO), 1960 (s)  $\text{cm}^{-1}$  (CO);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  = 7.03 ( $\delta_{\text{A}}$ , 2H, Ph), 6.79 ( $\delta_{\text{B}}$ ,  $J_{\text{AB}}$  = 8.3 Hz, 2H, Ph), 6.16 ( $\delta_{\text{A}}$ , 2H, Ph<sup>a</sup>), 6.01 ( $\delta_{\text{B}}$ ,  $J_{\text{AB}}$  = 7.1 Hz, 2H, Ph<sup>a</sup>), 4.25 (m, 4H, =CH<sup>a</sup>), 2.92 (m, 2H, =CH), 2.66 (m, 2H, =CH), 2.40 (m, 4H,  $\text{H}_2\text{C}$ ), 2.24 (m, 4H,  $\text{H}_2\text{C}$ ), 2.17 (s, 3H, Me), 2.07 (s, 3H, Me<sup>a</sup>), 2.06 (m, 4H,  $\text{H}_2\text{C}$ ), 1.66 (m, 4H,  $\text{H}_2\text{C}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  = 191.3 (d,  $J(\text{Rh,C})$  = 65 Hz, CO), 191.2 (d,  $J(\text{Rh,C})$  = 71 Hz, CO), 160.9 (br. s, *ipso*-C, Ph), 155.0 (br. s, *ipso*-C, Ph<sup>a</sup>), 130.3 (C4, Ph), 127.6 (C3, Ph), 124.7 (q,  $J(\text{Rh,C})$  = 1 Hz, C2, Ph), 108.7 (d,  $J(\text{Rh,C})$  = 3 Hz, C4, Ph<sup>a</sup>), 103.5 (d,  $J(\text{Rh,C})$  = 3 Hz, C3, Ph<sup>a</sup>), 99.0 (dq,  $J(\text{Rh,C})$  = 3,  $J(\text{Rh,C})$  = 1 Hz, C2, Ph<sup>a</sup>), 80.7 (d,  $J(\text{Rh,C})$  = 13 Hz, =CH<sup>a</sup>), 76.9 (d,  $J(\text{Rh,C})$  = 14 Hz, =CH), 75.5 (d,  $J(\text{Rh,C})$  = 12 Hz, =CH), 31.9 ( $\text{H}_2\text{C}$ ), 31.2 ( $\text{H}_2\text{C}$ ), 31.0 ( $\text{H}_2\text{C}$ ), 20.4 (Me), 18.4 (Me<sup>a</sup>); MS ( $\text{FAB}^+$ ):  $m/z$  (%): 950 ( $M^+$ , 87), 922 ( $M^+ - \text{CO}$ , 66), 894 ( $M^+ - 2\text{CO}$ , 17), 866 ( $M^+ - 3\text{CO}$ , 20), 838 ( $M^+ - 4\text{CO}$ , 70)

[a] Die neuen Verbindungen ergaben korrekte C,H,N-Analysen; mit dem hochgestellten a ist jeweils eine Gruppe des  $\eta^5$ -( $\mu$ -imido- $\kappa$ N)Rh(dien)-Fragments gekennzeichnet; zur genauen Zuordnung wurden H,H-COSY-Experimente und hochauflösende  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren herangezogen.

werden, und die *para*-Tolylimido-Gruppen sind im  $^1\text{H}$ - und im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum äquivalent. Außerdem spalten die Signale der *ortho*-Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wegen der Kopplung mit drei äquivalenten Rhodiumkernen in Quartetts auf, während die der *ipso*-Kohlenstoffatome ein breites Singulett ergeben. Der Komplex 3 ist der erste charakterisierte anionische Imido-Rhodium-Komplex, der trotz der niedrigen Oxidationsstufe der Metallatome und der hohen Elektrophilie des Imidoliganden (einer harten Base) erstaunlich stabil ist. An der Substitution der weiteren Liganden an der Peripherie des dreikernigen Zentrums von 1 durch Kohlenmonoxid zeigt sich die Ungleichheit der drei Metallatome. So führt die Reaktion von 1 mit Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur zu  $[\text{Rh}_4(\mu\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{N})_2(\text{CO})_4(\text{cod})_2]$  4 (Schema 1), das in 90% Ausbeute als gelber, mikrokristalliner Feststoff isoliert wurde. Die Reaktivität der elektronenreichen Komplexe 3 und 4 wird derzeit untersucht.

### Experimentelles

Allgemeine Synthesvorschrift für 1 und 2: Zu einer Lösung von *p*-Toluidin (0.5 mmol) und Butyllithium (1.0 mmol) in Diethylether wurde bei Raumtemperatur festes  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{dien})_2\}_2]$  (0.5 mmol) gegeben. Es entstand ein dunkelroter Feststoff. Durch Extraktion mit Dichlormethan und Aufarbeitung wurden die Komplexe 1 und 2 als kristalline Feststoffe erhalten.

Eingegangen am 15. September, veränderte Fassung am 11. Dezember 1995 [Z 8404]

**Stichworte:** Arenkomplexe · Cluster · Komplexe mit Stickstoffliganden · Rhodiumverbindungen

- [1] D. E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 42, 239, zit. Lit.; W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, 1988.
- [2] E. A. Maatta, Y. J. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8249, zit. Lit.
- [3] a) M. Bakir, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2016; b) S. H. Han, G. L. Geoffroy, *Polyhedron* **1988**, 7, 2331.
- [4] a) P. J. Walsh, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1708; b) D. A. Evans, M. M. Faul, M. T. Bilodeau, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6744.
- [5] a) F. Ragaini, S. Cenini, F. Demartin, *Organometallics* **1994**, 13, 1178; b) J. D. Gargulak, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3792.
- [6] a) Rhodium-Komplexe: Y.-W. Ge, F. Peng, P. R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2632; b) Iridium-Komplexe: C. Ye, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 55; D. A. Dobbs, R. G. Bergman, *Organometallics* **1994**, 13, 4594; M. K. Kolel-Veetil, K. J. Ahmed, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4945, zit. Lit.; c) Neuere Ruthenium- und Osmiumverbindungen: A. K. Burrell, A. J. Steedman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2109; D. L. Ramage, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Organometallics* **1992**, 11, 1242.
- [7] Kristalldaten für 1:  $\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{Rh}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ,  $M_r$  = 1126.74, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a$  = 17.912(4),  $b$  = 12.419(2),  $c$  = 20.649(4) Å,  $\beta$  = 105.41(3)°,  $V$  = 4428(2) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.690 g cm<sup>-3</sup>,  $F(000)$  = 2288,  $\lambda$  = 0.71073 Å,  $T$  = 173.0(2) K,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 1.504 mm<sup>-1</sup>. Die Daten wurden mit einem Stoe-AED-Diffraktometer unter Verwendung eines ölbeschichteten, rasch gekühlten Kristalls (Dimensionen: 0.29 × 0.23 × 0.18 mm) erhalten, der direkt aus der Reaktionslösung montiert wurde (T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615). Insgesamt wurden mit der 2 $\theta$ / $\omega$ -Methode 5665 unabhängige Reflexe gesammelt ( $3.5 \leq 2\theta \leq 45.0^\circ$ ). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXTL PLUS, G. M. Sheldrick, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, WI 1990) und nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL-93; G. M. Sheldrick, Göttingen, 1993):  $R_1$  = 0.0264 ( $F > 4\sigma(F)$ , 4830 Reflexe),  $R_2$  = 0.0716 (alle Daten) [ $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $R_2 = \{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^4\}^{1/2}$ ,  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]$  ( $x = 0.0358$ ,  $y = 8.1612$ ),  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ] verfeinert. Das THF-Molekül ist auf zwei Positionen mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von je 50% fehlgeordnet. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit Ausnahme der fehlgeordneten Sauerstoff- und Kohlenstoffatome des THF-Solvatmoleküls anisotrop verfeinert. Alle sp<sup>2</sup>-Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome wurden positioniert und isotrop verfeinert; die restlichen Wasserstoffatome wurden unter Berücksichtigung von Temperaturfaktoren (ein 1.2-faches derjenigen der entsprechenden Kohlenstoffatome) auf idealisierten Positionen fixiert. Maximum und Minimum der Restelektronendichteverteilung: 0.528 bzw. -0.362 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] J. A. Smieja, W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2667.
- [9] R. Usón, L. A. Oro, D. Carmona, M. A. Esteruelas, C. Foces-Foces, F. H. Cano, S. García-Blanco, A. Vázquez de Miguel, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 273, 111.
- [10] M. Aresta, E. Quaranta, A. Albinati, *Organometallics* **1993**, 12, 2039; R. Usón, L. A. Oro, C. Foces-Foces, F. H. Cano, S. García-Blanco, M. Valderrama, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 229, 293.