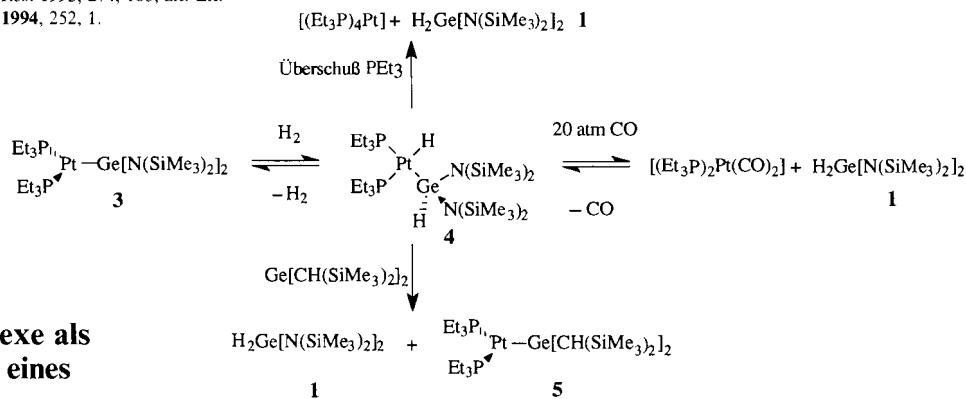


- [1] S. Hanessian, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 159; B. Fraser-Reid, C. Anderson, *Prog. Chem. Org. Nat. Synth. Methods* **1980**, *39*, 1; A. Vassela, *Mod. Synth. Methods* **1980**, *2*, 173; S. Hanessian, *Total synthesis of Natural Products, The Chiron Approach*, Pergamon, Oxford, 1983.
- [2] J. M. Grosheintz, H. O. L. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1479; T. Iida, M. Funabashi, J. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 3203; J. Kovac, H. H. Baer, *Carbohydr. Res.* **1975**, *45*, 161, zit. Lit.; Übersichtsartikel: H. H. Baer, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1969**, *24*, 67.
- [3] R. J. Ferrier, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1979**, 1455.
- [4] N. Yamauchi, T. Terachi, T. Eguchi, K. Kakinuma, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4125; R. Blattner, R. J. Ferrier, S. R. Haines, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1985**, 2413; A. S. Machado, D. Dubreuil, J. Cleophax, S. D. Gero, N. F. Thomas, *Carbohydr. Res.* **1992**, *233*, C5; P. Laszlo, A. Dudon, *J. Carbohydr. Chem.* **1992**, *11*, 587.
- [5] A. S. Machado, A. Olesker, G. Lukacs, *Carbohydr. Res.* **1985**, *135*, 231; N. Chida, M. Ohtsuka, K. Ogura, S. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2118; S. Adam, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 649.
- [6] Für eine Beschreibung der Ferrier-I-Reaktion siehe: R. J. Ferrier, *Adv. Carbohydr. Chem.* **1965**, *20*, 67.
- [7] Übersichtsartikel: R. J. Ferrier, S. Middleton, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2779.
- [8] C. B. Post, M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1317; Y. Guindon, P. C. Anderson, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2485; D. R. McPhail, J. R. Lee, B. Fraser-Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1905.
- [9] H. Frauenrath, *Synthesis* **1989**, 721.
- [10] R. Menicagli, C. Malanga, L. Lardicci, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2288.
- [11] R. Menicagli, C. Malanga, M. Guidi, L. Lardicci, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 171; R. Menicagli, C. Malanga, M. Dell'Innocenti, L. Lardicci, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5700.
- [12] N. A. Petasis, S. P. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6394.
- [13] N. A. Petasis, S. P. Lu, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 141.
- [14] N. Sakairi, H. Kuzuhara, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5327.
- [15] T. Timori, H. Takahashi, S. Ikegami, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 649 und hier Zitat [4].
- [16] J. E. Baldwin, M. J. Lush, *Tetrahedron* **1982**, *19*, 2939.
- [17] J. Yu, J. B. Spencer, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3234.
- [18] S. Ogawa, S.-I. Sasaki, H. Tsunoda, *Carbohydr. Res.* **1995**, *274*, 183, zit. Lit.
- [19] J. F. Duus, K. Bock, S. Ogawa, *Carbohydr. Res.* **1994**, *252*, 1.

π-Elektronen und eine höhere Ge-N-Bindungsstärke aus. $\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{H})\text{NR}_2$ ist instabil und disproportioniert leicht zu Ph_2GeH_2 und $\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{NR}_2)_2$. Außer $(\text{H}_3\text{Ge})_3\text{N}$ sind uns keine Aminogermane der Typen $\text{HGe}(\text{NR}_2)_3$, $\text{H}_2\text{Ge}(\text{NR}_2)_2$ und H_3GeNR_2 bekannt, und in der Tat werden Aminogruppen üblicherweise bei der Herstellung von Germanen durch Hydrierung als Abgangsgruppen verwendet, weshalb die leicht zugänglichen Verbindungen vom Typ $\text{Cl}_x\text{Ge}(\text{NR}_2)_y$ ($x, y \geq 1$; $x + y = 4$) als Vorstufen für Aminogermane unbrauchbar sind.^[8] Standardverfahren zur Synthese von Aminogermanen mit Reagentien wie LiAlH_4 und NaBH_4 liefern typischerweise die freien Amine. Vor kurzem synthetisierten wir die Germane **1** und $\text{H}_2\text{Ge}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ **2** sowohl in stöchiometrischen als auch in katalytischen Reaktionen mit wohldefinierten Germyleenmetallkomplexen $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{MGeR}'_2]$ mit dreifach koordiniertem Metallzentrum der Gruppe 10.^[9] Diese Katalysatoren ähneln den bereits von Lappert und Mitarbeitern beschriebenen Verbindungen.^[10] Darüber hinaus stellten wir fest, daß Ni^0 -Komplexe wie $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) – auch ohne Zusatz von Phosphan – als Katalysatorvorstufen dienen können.

Für die zuerst entdeckten Synthesewege zu **1** wurden die Platinverbindungen **3** und **4** verwendet (Schema 1).^[11] Setzt man in Benzol gelöstes **4** in einem Autoklaven aus rostfreiem Stahl bei Raumtemperatur mit CO (20 atm) um, so erhält man **1** und $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2]$.^[12] Beim Entfernen des Kohlenmonoxids entsteht wieder **4**. Mit $\text{Ge}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ reagiert **4** in Benzol ebenfalls zu **1** sowie zum neuen Germyleenplatinkomplex **5**.^[13] Das



Schema 1. Synthesewege zu **1**.

¹H-NMR-Spektrum von **1** zeigt Singulets bei $\delta = 5.69$ und 0.27 (Integrationsverhältnis 1:18) für die GeH- bzw. Me-Fragmente. Das ¹³C-NMR-Spektrum weist nur ein Signal bei $\delta = 4.51$ auf. Elementaranalysen und Massenspektren sowie die Isotopenverteilung des Moleküls bei m/z 396 stimmen mit der Struktur von **1** überein. In der Platin-Chemie gibt es viele stöchiometrische Reaktionen zur Synthese des neuartigen Bis(amino)germans **1**, aber in der Praxis ist keine von großem Nutzen. Für einen besseren Zugang zu **1**, nicht zuletzt im Hinblick auf katalytische Hydrierungen mit Germyleenmetallkomplexen, streben wir die Synthese der Nickelanaloga von **3** und **4** an.

Die Komplexe mit dreifach koordinierten Nickelzentrum wurden nach der allgemeinen Methode von Fahey und Mahan^[14] erhalten: Zu einer Lösung von $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ wurden nacheinander zwei Äquivalente PR_3 ($\text{R} = \text{Et, Ph}$) und ein Äquivalent des Germyleens GeQ_2 ($\text{Q} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$) gegeben,^[15] so daß **6** ($\text{Q} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, **6a**: $\text{R} = \text{Ph}$, **6b**: $\text{R} = \text{Et}$) bzw. **7** ($\text{Q} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, **7a**: $\text{R} = \text{Ph}$, **7b**: $\text{R} = \text{Et}$) quantitativ erhalten wurden [Gl. (1)].

Germylenübergangsmetallkomplexe als Hydrierkatalysatoren: Synthese eines Bis(amino)germans**

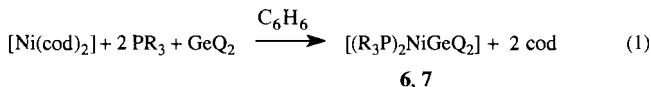
Kyle E. Litz, John E. Bender IV, Jeff W. Kampf und Mark M. Banaszak Holl*

Verbindungen, in denen Germanium sowohl an Wasserstoff als auch an Stickstoff gebunden ist, sind überraschend selten.^[1] Unter den bekannten Beispielen H_3GeN_3 ,^[2] H_3GeNCS ,^[3] H_3GeNCO ,^[3] $(\text{H}_3\text{Ge})_3\text{N}$,^[4] $\text{F}_3\text{CN} = \text{GeH}_2$,^[5] $\text{H}_3\text{GeN} = \text{NGeH}_3$,^[6] und $\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{H})\text{NR}_2$ ^[7] sind die ersten drei Verbindungen mit Pseudohalogenliganden und ähneln insofern den gut beschriebenen Halogengermanen. Die vierte Verbindung, $(\text{H}_3\text{Ge})_3\text{N}$, zeichnet sich durch delokalisierte

[*] Prof. M. M. Banaszak Holl, K. E. Litz, Dr. J. W. Kampf
Chemistry Department, University of Michigan
Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)
Telefax: Int. + 313/763-2307
E-mail: mbanasza@umich.edu

J. E. Bender IV
Chemistry Department, Brown University
Providence, RI 02912 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der University of Michigan gefördert. Die Autoren danken der Firma Alfa-Aesar für eine großzügige Spende an $[\text{K}_2\text{PtCl}_4]$. J. E. B. dankt der National Science Foundation für ein Graduiertenstipendium.



Die Struktur von **7a** im Kristall wurde röntgenographisch bestimmt (Abb. 1).^[16] Die Ni-Ge-Bindung ist mit 2.206(1) Å um 0.16 Å kürzer als die Summe der Kovalenzradien, was durch die dreifache Koordination beider Metallzentren bedingt sein könnte. Die Pt-Ge-Bindung von **3** ist im Vergleich dazu 0.22 Å kürzer als die Summe der Kovalenzradien.^[11] Die Abstände und Winkel der Phosphan- und Germylenliganden sind nicht außergewöhnlich und ähneln denen in bekannten Strukturen.^[10, 11]

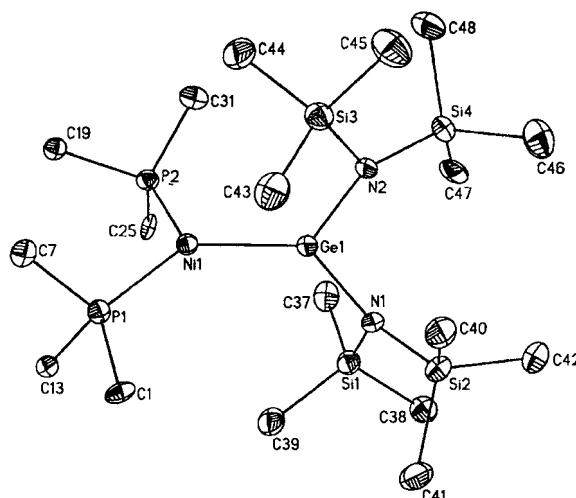
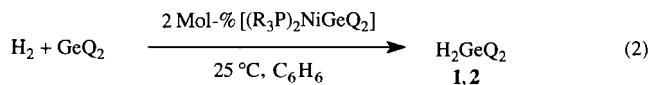


Abb. 1. Struktur von **7a** im Kristall. Von den Phenylringen sind nur die *ipso*-C-Atome gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-P(1) 2.157(1), Ni-P(2) 2.164 (1), Ge-N(1) 1.867(2), Ge-N(2) 1.885(3); P(1)-Ni-P(2) 113.81(4), P(1)-Ni-Ge 125.04(3), P(2)-Ni-Ge 121.13(3), Ni-Ge-N(1) 127.44(8), Ni-Ge-N(2) 127.49(8), N(1)-Ge-N(2) 105.0(1).

Die Umsetzung von **6** und **7** mit einem Äquivalent H_2 führt in einer raschen Reaktion zur Bildung von **2** bzw. **1**, möglicherweise über das Nickelanalogen des Hydrids **4** als Intermediat. Wegen der im Vergleich zur Pt-Ge-Bindung schwächeren Ni-Ge-Bindung ist das thermodynamische Gleichgewicht zugunsten einer reduktiven Eliminierung unter Bildung von **1** und **2** verschoben.^[17] Die schnelle Eliminierung von Germanen weist darauf hin, daß diese Reaktionen nützliche katalytische Varianten zur Herstellung der Germane aus den entsprechenden Germylenen sein könnten [Gl. (2)].



Eine Lösung von 0.57 g $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ in Benzol wurde mit **7b** (2 Mol-%) und H_2 (1 atm) umgesetzt. Nach 72 Stunden wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt, und durch Sublimation des Rückstands wurde reines **1** in 64% Ausbeute erhalten. Analog wurde **2** mit ähnlichen Resultaten hergestellt, aber Versuche, $\text{Ge}(\text{OAr})_2$ ($\text{Ar} = 2,6-t\text{Bu}_2-4-\text{MeC}_6\text{H}_2$) zu hydrieren, führten zur katalytischen Bildung von HOAr . Das German **1** ließ sich auch nach einstündiger Umsetzung einer Lösung von $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (10.0 g) in Pentan (10 mL) mit $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ (1.5 Mol-%) und H_2 (27 atm) in 95% Ausbeute isolieren. Ver-

mutlich ist in diesem Fall eine andere Spezies katalytisch aktiv, da auch mit dem Germylen im Überschuß die Phosphanliganden der Komplexe **3**, **6** und **7** nicht verdrängt werden können und die $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ -katalysierte Reaktion unter sonst gleichen Bedingungen schneller abläuft als die mit **6** oder **7** katalysierte. Es ist auch interessant, daß H_2GePh_2 in diesen katalytischen Hydrierungen als Wasserstoffquelle dienen kann.

Wir konnten in einer neuartigen Reaktion mit einem Germylenübergangsmetallkomplex als Katalysator ein seltenes Bis(amino)german synthetisieren. Wegen der milden Reaktionsbedingungen konnten typische Probleme wie die Spaltung der Ge-N-Bindung unter Bildung von Aminen vermieden werden. Wir setzen die Untersuchungen dieser Germylenübergangsmetallkomplexe als Hydrierkatalysatoren fort und studieren die Anwendungen des Bis(amino)germans, das wegen der Aminobindungsgruppen ein nützlicher GeH_2 -Synthesebaustein sein sollte.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt [18]. Die ^1H - (300 MHz) und ^{13}C -NMR-Spektren (90.6 MHz) wurden in C_6D_6 aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen wurden auf $\delta = 7.15$ (C_6H_5 -Verunreinigung) bzw. 128.0 ($^{13}\text{C}_6\text{D}_6$) bezogen. Die ^{195}Pt - und ^{31}P -NMR-Verschiebungen sind relativ zu den Signalen von in D_2O gelöstem $[\text{K}_2\text{PtCl}_4]$ bzw. von H_3PO_4 (85proz. in D_2O) angegeben. Die Germylene wurden nach der Methode von Lappert und Mitarbeitern hergestellt [15]. $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ wurde von Strem-Chemical, Danbury, MA (USA), bezogen.

1: 0.57 g in Benzol gelöstes $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ und 2 Mol-% **7b**, das *in situ* hergestellt worden war, wurden 72 h unter H_2 (1 atm) gerührt, wobei sich ^1H -NMR-Spektren zufolge **1** quantitativ bildete. Nach dem Verdampfen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde durch Sublimation des Rückstands bei 32°C und 10^{-3} Torr auf einen Kühlfinger (0°C) reines **1** in 64% Ausbeute erhalten. IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2095$ und 2067 cm^{-1} (GeH_2); MS (70 eV, EI): m/z (%): 396 (4.3) [M^+]; spez. Dichte (22°C): 1.024 g mL^{-1} ; Elementaranalyse für $\text{C}_{12}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{GeSi}_4$: gef. C 35.74, H 9.24, N 6.91; ber. C 36.5, H 9.68, N 7.08.

Mit **6b** wurde analog **2** in 68% Ausbeute erhalten. ^1H -NMR: $\delta = 0.18$ (CH_3), -0.42 (t, CH , $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 3.6 \text{ Hz}$), 4.23 (t, GeH , $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 3.6 \text{ Hz}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 1.98$ (CH_3), 0.63 (CH); IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2024 \text{ cm}^{-1}$ (GeH_2); MS (70 eV, EI): m/z (%): 379 (28) [$M^+ - \text{CH}_3$]; Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{40}\text{GeSi}_4$: ber. C 42.7, H 10.2; gef. C 41.4, H 9.5.

7b: Zu 12 mL einer Lösung von 0.5 g $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ in Benzol wurden nacheinander zwei Äquivalente PET_3 (0.55 mL) und ein Äquivalent $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ gegeben, worauf **7b** quantitativ entstand. Die Lösung wurde filtriert, die flüchtigen Bestandteile verdampft und der erhaltene Feststoff aus kaltem Pentan umkristallisiert: 0.87 g (66% Ausbeute) rote Mikrokristalle. ^1H -NMR: $\delta = 1.39$ (q, 12 H, CH_2CH_3), 1.02 (m, 18 H, CH_2CH_3), 0.53 (s, 36 H, SiCH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 20.60$ (t, CH_2CH_3), 8.98 (m, CH_2CH_3), 6.10 (s, SiCH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 15.40$; Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{GeNiP}_2\text{Si}_4$: gef. C 41.52, H 9.39, N 3.92; ber. C 41.88, H 9.67, N 4.07.

6a, 6b und **7a** wurden wie für **7b** beschrieben synthetisiert.

6a: ^1H -NMR: $\delta = 7.41$ (m, 10 H, C_6H_5), 6.96 (m, 20 H, C_6H_5), 0.41 (s, 36 H, SiCH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 136.9, 134.0, 128.8, 128.3$ (C_6H_5), 39.04 (m, CH), 4.59 (s, SiCH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 36.6$.

6b: ^1H -NMR: $\delta = 1.42$ (m, 12 H, CH_2CH_3), 1.01 (m, 18 H, CH_2CH_3), 0.92 (m, 2 H, CH), 0.46 (s, 36 H, SiCH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 35.74$ (t, CH), 20.60 (t, CH_2CH_3), 8.81 (m, CH_2CH_3), 4.30 (s, SiCH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 15.03$; Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{GeNiP}_2\text{Si}_4$: gef. C 45.4, H 9.7; ber. C 45.5, H 10.0.

7a: ^1H -NMR: $\delta = 7.41$ (m, 10 H, C_6H_5), 7.00 (m, 20 H, C_6H_5), 0.50 (s, 36 H, SiCH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 6.37$ (s, CH₃), 128.06, 128.08, 134.04, 137.01 (C_6H_5); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 38.3$.

Eingegangen am 26. August 1996 [Z9492]

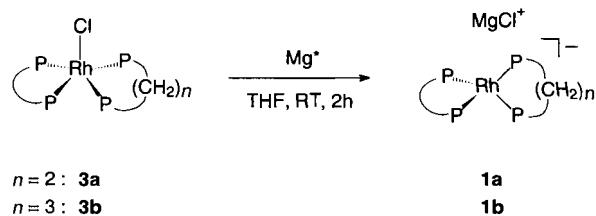
Stichworte: Germanium · Hydrierungen · Nickel · Platin

- [1] M. Rivière-Baudet, *Main Group Met. Chem.* **1995**, *18*, 353–385.
- [2] S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1226–1229.
- [3] T. N. Srivastava, J. E. Griffiths, M. Onyszchuk, *Can. J. Chem.* **1962**, *40*, 739–744.
- [4] D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1926–1931.
- [5] H. G. Ang, F. K. Lee, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 310–311.
- [6] J. E. Drake, R. T. Hemmings, H. E. Henderson, *Inorg. Synth.* **1978**, *18*, 161–167.

- [7] P. Rivière, M. Rivière-Baudet, C. Courret, J. Satgé, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1974**, *4*, 295–307.
- [8] P. Rivière, M. Rivière-Baudet, J. Satgé in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 2. Aufl. (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Able), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 151.
- [9] Zur Verwendung von Metallkatalysatoren für die Ge-C-Verknüpfung siehe: a) S. Kobayashi, S. Cao, *Chem. Lett.* **1993**, 25–28; b) G. Billeb, H. Brauer, W. P. Neumann, M. Weisbeck, *Organometallics* **1992**, *11*, 2069–2074; c) T. Tsumaraya, W. Ando, *ibid.* **1990**, *9*, 869–871.
- [10] a) M. F. Lappert, R. S. Rowe, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 267–292; b) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. C. Misra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 863–864.
- [11] K. E. Litz, K. H. Henderson, R. W. Gourley, M. M. Banaszak Holl, *Organometallics* **1995**, *14*, 5008–5010.
- [12] Synthese und Charakterisierung von $[(Et_3P)_2Pt(CO)_2]$: P. Chini, G. Longoni, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1542–1546.
- [13] Der Komplex **5** wurde in einem abgeschmolzenen Röhrchen NMR-spektroskopisch charakterisiert: 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.63$ (m, 12 H, CH_2CH_3), 1.00 (m, 18 H, CH_2CH_3), 1.10 (m, 2 H, CH), 0.43 (s, 36 H, $SiCH_3$); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 41.78$ (m, CH), 23.50 (m, CH_2CH_3), 9.14 (m, CH_2CH_3), 4.12 (s, $SiCH_3$); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 31.31$ (s; w, Pt-Satelliten), $^1J(Pt,P) = 3478$ Hz; $^{19}Pt\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -4406$ (t, $^1J(Pt,P) = 3484$ Hz).
- [14] D. R. Fahey, J. E. Mahan *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2501–2508.
- [15] Zur Synthese der Germylene siehe: a) M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2004–2009; b) T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *ibid.* **1986**, 1551–1556; c) D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 261–262.
- [16] Kristallstrukturanalyse von **7a**: Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1375.0(1)$, $b = 1818.9(2)$, $c = 2136.9(2)$ pm, $\beta = 107.17(1)$ °, $V = 5.1062(8)$ nm 3 , $Z = 4$, $\mu(Mo_K\alpha) = 1.147$ mm $^{-1}$; 12382 gemessene Reflexe, $2\theta_{\max} = 52$ °, $T = 178$ K, empirische Absorptionskorrektur (XABS2), 9977 unabhängige Reflexe, mit voller Matrix gegen F^2 verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome auf berechneten Lagen verfeinert; $R_1 = 0.039$, $wR^2 = 0.0534$ ($I > 2\sigma I$); $R_1 = 0.1021$, $wR^2 = 0.0612$ (alle Daten). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100028“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [17] Daß das *cis*-Isomer **4** gegenüber reduktiver Eliminierung von H₂ stabil ist, ist überraschend [11].
- [18] D. F. Shriver, M. A. Dredzon, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 3. Aufl., Wiley, New York, 1986.

ganden koordiniert sind, wie beispielsweise $K[(F_3P)_4Rh]$,^[13] $Na[(Ph_3P)_2(CO)_2Rh]$,^[14] und $Li[(triphos)(CO)Rh]$ (triphos = {2-[(Diphenylphosphano)methyl]-2-methylpropan-1,3-diy}bis(diphenylphosphan)).^[5] Die Reduktion von $[(Me_3P)_4RhCl]$ mit Na/Hg führt im Gegensatz dazu zur Bildung des Heterodimetall-Clusters $[(Me_3P)_2Hg_6Rh_4]$.^[16] Wir berichten nun über die Synthese, die spektroskopischen Eigenschaften und die Reaktivität von Dimetall-Komplexen des Typs $[(P_2)_2Rh][MgCl]$ (**1a, b**) (P_2 = zweizähniger Phosphan-Chelatligand: $Ph_2P(CH_2)_nPPh_2$, $n = 2$, **2a**; $n = 3$, **2b**), die Rhodium in der Oxidationsstufe –1 enthalten und die die ersten Beispiele einer neuen Klasse stark nucleophiler Übergangsmetallkomplexe sind, die man als „Grignard-analogen“ Rhodium-Phosphan-Komplexe bezeichnen kann.^[7, 8]

Eine THF-Suspension des gelben Chlorkomplexes $[(2a)_2RhCl]$,^[19] **3a** reagiert glatt mit speziell aktiviertem Magnesium (Mg^*)^[10] im Überschuß bei Raumtemperatur zu einer dunkelroten Lösung von **1a** (Schema 1). **3a** verschwindet voll-



Schema 1. Synthese der „Grignard-analogen“ Rhodium-Phosphan-Komplexe $[(P_2)_2Rh][MgCl]$ **1a, b** aus den entsprechenden Chlorkomplexen **3a, b** und aktiviertem Magnesium (Mg^*). Die Phosphan-Chelatliganden sind stark schematisiert wiedergegeben; nur bei einem Liganden sind die Methylengruppen eingezeichnet, und die Phenylsubstituenten an den Phosphoratomen wurden weggelassen. RT = Raumtemperatur.

ständig binnen 2 h unter Verbrauch exakt eines Äquivalents Mg^* , wobei unter diesen Bedingungen keine weiteren Reaktionen erfolgen. Kontrolle des Reaktionsverlaufs mit $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie (81.01 MHz, RT)^[11] belegt die eindeutig verlaufende Bildung von **1a**, charakterisiert durch ein Dublett leicht verbreiterter Linien um $\delta = 62.0$ mit einer Kopplungskonstanten $J(Rh,P) = 197$ Hz.^[12] Obwohl keine direkt vergleichbaren Daten gefunden werden können, wird die Zuordnung dieses Signals zu **1a** durch die identischen Trends bei den Verbindungen $[(2a)_2RhX]$ ($X = Cl, H, MgCl$) und $[(triphos)(CO)RhX]$ ($X = Cl, H, Li$)^[5, 13] gestützt (Tabelle 1).

Nach Filtration kann durch Zugabe von Pentan ein THF-Solvat von **1a** aus der Reaktionsmischung gefällt werden. Dieser dunkelrote mikrokristalline Feststoff (Schmp. 110–113 °C) erweist sich als extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich.^[14] Das IR-Spektrum dieses Materials zeigt das Fehlen der charakteristischen Banden für die Rh-Cl- und Rh-H-Einheiten von **3a**.

Tabelle 1. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Daten [a] der Komplexe $[(2a)_2RhX]$ ($X = Cl$, **3a**, $X = H$, **4a**, $X = MgCl$, **1a**) und verwandter Komplexe $[(triphos)(CO)RhX]$ ($X = Cl, H, Li$).^[5, 13]

| | $X = Cl$ | $X = H$ | $X = M$ |
|----------------------|---|---|--|
| $[(2a)_2RhX]$ | 3a $\delta = 58.2$, d, $J = 133$ Hz | 4a $\delta = 56.7$, d, $J = 143$ Hz | 1a , $M = MgCl$ $\delta = 62$, d, br. $J = 197$ Hz |
| $[(triphos)(CO)RhX]$ | [b] $\delta = 3.0$, d, $J = 107$ Hz | [c] $\delta = 16$, d, $J = 116$ Hz | [b], $M = Li$ $\delta = 21.4$, d, $J = 155$ Hz |

[a] Alle Werte in $[D]_8$ THF bestimmt. [b] Lit. [5]. [c] Lit. [13].

„Grignard-analogen“ Rhodium-Phosphan-Komplexe **

Borislav Bogdanović,* Walter Leitner,* Christian Six, Ursula Wilczok und Klaus Wittmann

Professor Jack Halpern gewidmet

In einkernigen Rhodium-Phosphan-Komplexen liegt das Übergangsmetallzentrum hauptsächlich in der Oxidationsstufe I oder III vor.^[11] Obwohl das Anion $[(Me_3P)_4Co]^-$ seit langem bekannt ist,^[12] sind ähnliche Rhodium-Verbindungen bislang auf Fälle beschränkt, in denen gleichzeitig stark π -acide Li-

[*] Prof. B. Bogdanović, Priv.-Doz. Dr. W. Leitner, C. Six, U. Wilczok, K. Wittmann
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1
D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. +208/3062980
E-mail: leitner@mpi-muelheim.mpg.de

[**] CO_2 -Aktivierung, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Besonderer Dank gilt der Degussa AG für eine Chemikalienspende von Rhodium[II]-chlorid-Hydrat. W. L. dankt Prof. K. Jonas für hilfreiche und anregende Diskussionen, E. Janssen für die Leitfähigkeitsmessungen und Dr. U. Kolb für die EX-AFS-Untersuchungen. – 9. Mitteilung: K. Angermund, W. Baumann, E. Dinjus, R. Fornika, H. Görsls, M. Kessler, C. Krüger, W. Leitner, F. Lutz, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, im Druck.