

Heterolytische Wasserstoffspaltung mit Rhodium(I)-amiden**

Pascal Maire, Torsten Büttner, Frank Breher,
Pascal Le Floch und Hansjörg Grützmacher*

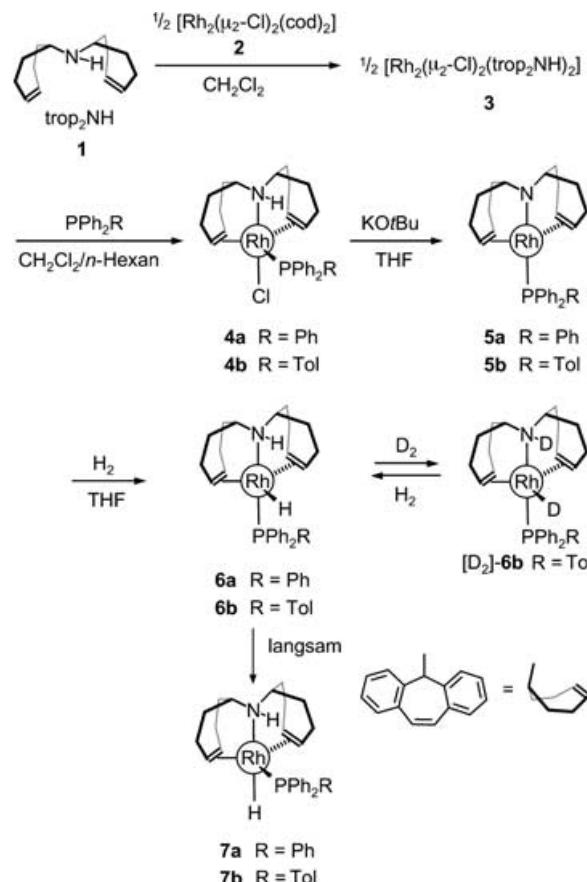
Professor Gottfried Huttner zum 68. Geburtstag gewidmet

Die klassischen Mechanismen der katalytischen Hydrierung von C=C-Bindungen mit Rhodium(I)- oder Iridium(I)-Komplexen bestehen aus sechs Schritten: 1) Liganddissoziation am Vorstufenkomplex, 2) oxidative Addition von H₂, 3) Koordination eines Olefins, 4) Einschub der koordinierten C=C-Bindung in eine Rh-H-Bindung, 5) Isomerisierung und 6) reduktive Eliminierung des Produkts.^[1] Im Halpern-Mechanismus^[2] ist die Einschubreaktion, im Brown-Mechanismus^[3] die reduktive Eliminierung geschwindigkeitsbestimmend. In beiden Mechanismen entsteht ein T-förmiger 14-Elektronen-Komplex [ML₂X] als Intermediat, das H₂ oxidativ in einer nahezu barrierelosen exothermen Reaktion addiert. Die heterolytische Addition von Wasserstoff an eine Metall-Stickstoff-Bindung wurde von Fryzuk et al. systematisch untersucht.^[4] Diese Reaktion wurde mittlerweile als der Schlüsselschritt in der sehr effizienten katalytischen Hydrierung von ungesättigten Substraten RR¹C=X, insbesondere Ketonen (X=O), erkannt.^[5-7] Aufgrund der Arbeiten von Noyori und Morris wird diese Hydrierungsmethode als Metall-Ligand-bifunktionelle Katalyse bezeichnet. Der Mechanismus besteht aus: 1) einer heterolytischen Anlagerung von H₂ an die Metall-Amidstickstoff-Bindung als dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, 2) der Bindung von RR¹C=X in der zweiten Koordinationssphäre der MH^{δ-}NH^{δ+}-Einheit, 3) einem „konzertierten“ Transfer von H^{δ-} am Metallatom zum C=X-Kohlenstoffatom und H^{δ+} vom Stickstoffatom zum X-Zentrum, und 4) der Dissoziation des Produkts. In diesem Mechanismus ändert sich die formale

Oxidationsstufe des Metalls nicht, und es treten keine größeren strukturellen Änderungen in der ersten Koordinationsosphäre auf. Da sich unmittelbar am Katalysezyklus beteiligte Spezies isolieren lassen,^[7b,8] ergeben sich ganz neue Möglichkeiten für einen rationalen Entwurf von Katalysatoren.

Kürzlich berichteten wir über Rhodium(I)-amid-Olefin-Komplexe mit einer starren, tetraedrisch verzerrten, quadratisch-planaren Struktur.^[9] In Übereinstimmung mit einer berechneten hohen Aktivierungsbarriere (> 29 kcal mol⁻¹) spalten diese Verbindungen H₂ nicht. Hier beschreiben wir die Synthese von Rhodiumamiden mit einer neuartigen Struktur. Diese Komplexe können leicht hergestellt und isoliert werden, sie spalten H₂ heterolytisch, und sie sind als Hydrierungskatalysatoren für Ketone und Imine ohne weitere Zusätze aktiv.

Die Reaktion von Bis(5-H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-yl)amin (1, Bis(tropylidenyl)amin, trop₂NH)^[10a] mit [Rh₂(μ₂-Cl)₂(cod)]₂ (2) ergibt den Zweikernkomplex [Rh₂(μ₂-Cl)₂(trop₂NH)₂] (3, Schema 1).



Schema 1. Synthese der Rhodium-Bis(tropylidenyl)amin-Komplexe 4a,b, 5a,b, 6a,b und 7a,b. cod = Cycloocta-1,5-dien.

Durch nachfolgende Reaktion mit einem Phosphan entstehen die trigonal-bipyramidalen Einkernkomplexe [RhCl-(trop₂NH)(PPh₂R)] 4a (R=Ph) und 4b (R=4-MeC₆H₄=Tol) in denen das Phosphan in der äquatorialen und der Chlorosubstituent in der apikalnen Position gebunden ist (diese stereochemische Zuordnung beruht auf NMR-spektroskopischen

[*] Dr. P. Maire, Dr. T. Büttner, Dr. F. Breher, Prof. Dr. P. Le Floch,^[+] Prof. Dr. H. Grützmacher
Departement für Chemie und Angewandte Biowissenschaften
ETH-Hönggerberg, 8093 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-633-1032
E-mail: gruetzmacher@inorg.chem.ethz.ch

[+] ständige Adresse:
Department of Chemistry
Laboratory „Hétéroéléments et Coordination“
UMR CNRS 7653, Ecole Polytechnique
91128 Palaiseau cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der LANXESS AG und dem Schweizerischen Nationalfonds gefördert. Wir danken unserem Kollegen A. Togni für seine stetige Diskussionsbereitschaft und den Gutachtern für ihre wertvollen Kommentare.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

schen Daten). Die Komplexe **3** (rote Kristalle) und **4a,b** (gelbe Kristalle) werden in quantitativer Ausbeute erhalten und können unter Luft aufbewahrt werden.

Die NH-Funktion des Rhodium(i)-koordinierten trop₂NH-Liganden ist ausreichend acide (pK_a 15–20 in DMSO),^[9,10] um durch Zugabe eines Äquivalents KOtBu zu **4a,b** in THF vollständig deprotoniert zu werden, wobei ein sofortiger Farbwechsel der Reaktionslösung von Orangerot nach Grün eintritt. Tiefgrüne, sehr lufempfindliche Kristalle von **5a,b** wurden durch Überschichten einer THF/Toluol-Lösung (1:1) mit *n*-Hexan erhalten. Das Ergebnis der Röntgenbeugungsanalyse eines Einkristalls aus **5b** ist in Abbildung 1 gezeigt.^[11]

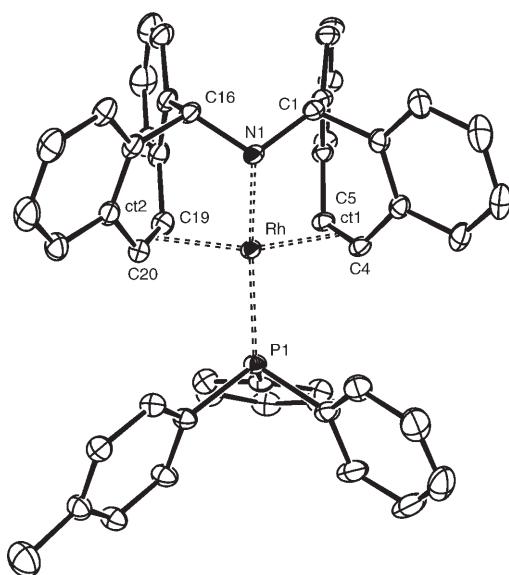


Abbildung 1. Struktur von **5b**. Thermische Ellipsoide sind bei 30% Wahrscheinlichkeit gezeigt; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh-N1 2.007(1), Rh-P1 2.316(1), Rh-C5 2.165(2), Rh-C4 2.190(2), Rh-C19 2.174(2), Rh-C20 2.199(2), Rh-ct1 2.058(2), Rh-ct2 2.070(2), C4-C5 1.423(3), C19-C20 1.407(3); N1-Rh-P1 166.18(5), ct1-Rh-ct2 135.81(7), C16-N1-ct1 109.5(1), C16-N1-Rh 118.5(1), C1-N1-Rh 119.0(1).

Die Struktur des neutralen Amids **5b** ist einzigartig unter vierfach-koordinierten d⁸-Rhodiumkomplexen. Eine enge Verwandtschaft besteht jedoch einerseits zu den 16-Elektronen-Komplexen [Ru(CO)₂(PR₃)₂], die eingehend von Caulton, Eisenstein et al.^[12] studiert wurden, und andererseits zu den hoch reaktiven, nur in Inertgasmatrizen stabilen Carbonylen [M(CO)₄] (M = Fe, Ru, Os).^[13] Wie diese Verbindungen hat auch **5b** eine „Sägebock“-Struktur mit einem N-Rh-P-Winkel von 166.18(5)° und einem ct1-Rh-ct2-Winkel von 135.81(7)° (ct = Mittelpunkt der koordinierten C=C-Bindung). Vergleichbare Winkel in [Ru(CO)₂(PtBu₂Me)₂] betragen: P-Ru-P 165.56(8)° und C-Ru-C 133.3(4)°.

Das Amidstickstoffatom N1 hat eine pyramidal Koordinationssphäre ($\Sigma = 347^\circ$). Bei Temperaturen unter 220 K ergeben die inäquivalenten Protonen an den olefinischen Kohlenstoffatomen C4/C20 bzw. C5/C19 scharfe ¹H-NMR-Resonanzlinien. Diese Beobachtung legt nahe, dass die im Festkörper vorliegende Struktur derjenigen des Grundzu-

stands entspricht. Bei Raumtemperatur wird nur ein verbreitertes Mittelwertsignal für diese Protonen gefunden, und vermutlich verläuft der zum Austausch führende Inversionsprozess über einen planaren Übergangszustand.

Die Rhodiumamide **5a,b** reagieren selbst bei –78°C schnell und quantitativ unter 1 atm H₂ zu den gelben Rhodiumhydriden [RhH(trop₂NH)(PPh₂R)] (**6a,b**). Diese Reaktion ist höchstwahrscheinlich reversibel, denn **6b** ergibt mit D₂ ausschließlich [D₂]-**6b**. Umgekehrt wird [D₂]-**6b** mit H₂ wieder in **6b** überführt. Bei ¹H-NMR-spektroskopischem Verfolgen dieser Reaktion beobachtet man die gleichzeitige Zunahme der Signalintensitäten für die NH- und RhH-Protonen. Der Einbau von Deuterium in eine andere Position des Moleküls wurde nicht gefunden. Die Struktur von **6b** wurde durch Röntgenbeugung an einem Einkristall bestimmt (Abbildung 2).^[11]

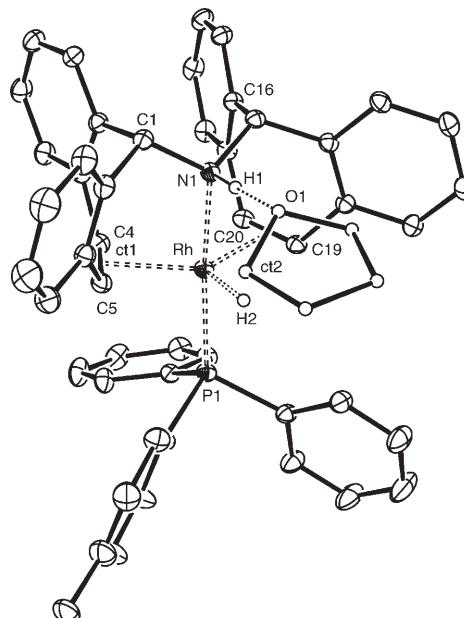


Abbildung 2. Struktur von **6b**. Thermische Ellipsoide sind bei 30% Wahrscheinlichkeit gezeigt; Wasserstoffatome (außer H1 und H2) und ein THF-Molekül sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Nur eine Position für die Methylgruppe des PPh₂Tol-Liganden ist gezeigt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh-N1 2.178(1), Rh-P1 2.230(1), Rh-H2 1.59(3), Rh-C5 2.159(1), Rh-C4 2.199(1), Rh-C19 2.158(1), Rh-C20 2.203(1), Rh-ct1 2.057(1), Rh-ct2 2.059(1), C4-C5 1.437(2), C19-C20 1.436(2), N1-O1 3.02; N1-Rh-P1 169.95(3), ct1-Rh-ct2 132.54(5), C16-N1-C1 110.7(1), C16-N1-Rh 116.15(7), C1-N1-Rh 117.36(7).

Die Strukturunterschiede zwischen **5b** und **6b** sind klein: In **6b** ist die Rh-N-Bindung um 9 % länger und die Rh-P-Bindung um 4 % kürzer als in **5b**; der ct1-Rh-ct2-Winkel ist um 2 % kleiner, während sich der N-Rh-P-Winkel um 2 % öffnet. Die Koordinationssphäre an N1 ändert sich ebenfalls nur wenig ($\Sigma(C-N-C, 2 \times C-N-Rh) = 344.2^\circ$). Ein THF-Molekül ist über eine Wasserstoffbrücke (N1···O1 3.02 Å) an das Aminstickstoffatom N1 gebunden; ebenso wie die Verschiebung des ¹H-NMR-Signals zu einer höheren Frequenz ($\delta = 5.56$ ppm (**6a**), 5.09 ppm (**6b**)) zeigt dies den aciden Charak-

ter der NH-Funktion an. Der Hydridligand H₂ in der äquatorialen Position der trigonal-bipyramidalen Struktur von **6b** verursacht die typischen^[14] Verschiebungen der olefinischen ¹³C-NMR-Resonanzen zu niedrigeren Frequenzen (um ca. 20 ppm) und eine Verlängerung der koordinierten C=C-Bindungen.

Lösungen der durch Umkristallisation gereinigten Hydride **6a,b** in THF sind mindestens 24 h stabil. Noch nicht näher charakterisierte Verunreinigungen verursachen jedoch eine vollständige Isomerisierung zu den luftstabilen gelben Komplexen **7a,b**, in denen der Hydridligand eine axiale Position einnimmt.

Die Annahme, dass die Amidkomplexe **5a,b** H₂ heterolytisch spalten, wird durch DFT-Rechnungen mit dem Modellkomplex [Rh(cht₂N)(PH₃)₂] (**I**) gestützt (cht = Cycloheptatrienyl, Abbildung 3).^[15] Die Entstehung des Hydrids

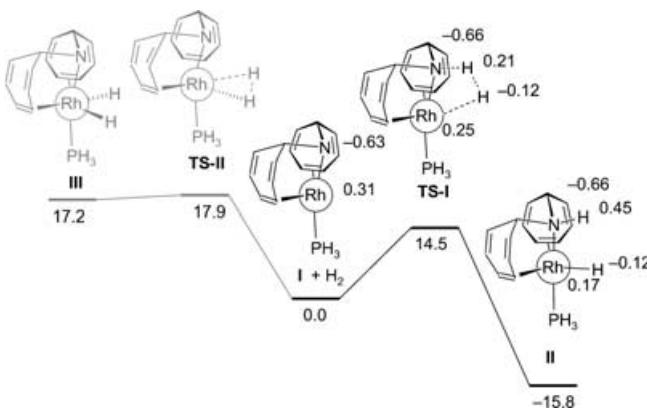


Abbildung 3. Mit DFT^[15] berechnete Energien der heterolytischen (schwarz) und oxidativen Addition (grau) von H₂ an den Modellkomplex **I**. NBO-Ladungen sind für Rh, N und das addierende H₂-Molekül in **I**, **TS-I** und **II** angegeben.

II ist exotherm ($\Delta_R H = -15.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) und verläuft in einem Schritt^[16] über den Übergangszustand **TS-I**. Die berechneten NBO-Ladungen zeigen, dass bereits in **TS-I** eine beträchtliche Polarisierung des H₂-Moleküls erfolgt ($\Delta q^{\text{NBO}} = 0.33 \text{ e}$; vergleiche dazu $\Delta q^{\text{NBO}} = 0.57 \text{ e}$ im Produktkomplex **II**). Die Polarität der Rh^I-N-Bindung ändert sich im Verlauf des Additionsprozesses nur wenig ($\Delta q^{\text{NBO}} = 0.94 \text{ e}$ (**I**), 0.91 e (**TS-I**), 0.83 e (**II**)). Die „klassische“ oxidative Addition von H₂ zum Rhodium(III)-dihydrid **III** ist dagegen thermodynamisch ungünstig ($\Delta_R H = 17.9 \text{ kcal mol}^{-1}$), und zudem liegt der zu diesem Produkt führende Übergangszustand **TS-II** um 3.4 kcal mol⁻¹ höher als **TS-I**.

Sowohl das kristallisierte Amid **5b** als auch das Hydrid **6b** wurden ohne weitere Zusätze als Hydrierungskatalysatoren eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Unter diesen noch nicht optimierten Bedingungen^[17] wurden Alkyl- und Arylketone wie **8** bzw. **9** und das Imin **10** vollständig zu den entsprechenden Hydrierungsprodukten Cyclohexanol, 1-Phenylethanol und *N*-Phenylbenzylamin umgesetzt. Das Amid **5b** und das Hydrid **6b** sind hierbei gleichermaßen aktiv (Einträge 2 und 3). Die Zugabe eines Überschusses an Phosphoran vermindert nicht wesentlich die katalytische Aktivität. Jedoch wird nach erfolgter Umsetzung

Tabelle 1: Hydrierung der Ketone **8** und **9** sowie des Imins **10** mit **5b** oder **6b** als Katalysator.^[a]

Nr.	Substrat	Kat.	S/C ^[b]	t [h]	Umsatz [%]
1	8	5b	100	16	>97
2	9	5b	100	16	>97
3	9	6b	100	16	>97
4	9	5b	1000	1.5	22
5	9	5b	1000	16	65
6	10	5b	100	16	>97

[a] THF, 100 bar H₂, T=298 K. [b] Verhältnis Substrat/Katalysator.

jeweils das katalytisch nicht aktive axiale Hydrid **7b** als die einzige rhodium- und phosphorhaltige Spezies nachgewiesen. Wir nehmen daher an, dass die Entstehung von **7b** im Verlauf der Katalysereaktion für die unvollständige Umsetzung von **9** bei niedriger Katalysatorkonzentration verantwortlich ist (Eintrag 5).

Ausgehend von einfach zugänglichen Reaktanten gelingt die Synthese von Rhodiumamiden mit neuartigen Strukturen, die H₂ glatt in einem Einstufenprozess heterolytisch an die polare Rh-N-Bindung addieren. Die beschriebenen Amid- und Hydridkomplexe eignen sich unmittelbar als Katalysatoren für die Hydrierung von Ketonen oder Iminen. Diese Reaktion verläuft sehr wahrscheinlich nach dem Metall-Ligand-bifunktionellen Mechanismus.^[17] Gelingt es nun, die Isomerisierung des aktiven in ein katalytisch inaktives Hydrid zu unterdrücken, so sind neue effiziente Hydrierungskatalysatoren in Sicht.

Experimentelles

Die Synthese von **4a,b** kann ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt werden. Die Amide **5a,b** müssen dagegen unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluss gehandhabt werden. Eine detaillierte Beschreibung der Synthesen und spektroskopischen Daten wird in den Hintergrundinformationen gegeben.

Bei der Reaktion von **2** mit zwei Äquivalenten **1** in CH₂Cl₂ entstand **3**-CH₂Cl₂ in Form roter Kristalle, die aus der Reaktionslösung ausfielen (Ausbeute > 90%). Die anschließende Umsetzung mit PPh₂R (R = Ph oder Tol) ergab gelbe Lösungen, aus denen **4a,b** durch Zugabe von *n*-Hexan ausgefällt wurde (Ausbeuten > 80%; **4a**: R = Ph, **4b**: R = Tol). Die Reaktion von **4a,b** mit einem Äquivalent KO*i*Bu in THF ergab tiefgrüne Lösungen, zu denen Toluol gegeben wurde. Nach Verdampfen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der grüne Rückstand mit THF versetzt, unlösliche Bestandteile wurden durch Filtration abgetrennt, und die Lösung wurde stark konzentriert. Überschichten mit Toluol und *n*-Hexan (THF/Toluol/*n*-Hexan = 1:1:10) ergab tiefgrüne Kristalle von **5a,b** (Ausbeute: 80%). In die tiefgrünen Lösungen von **5a,b** in THF wurde H₂ (oder D₂) eingeleitet. Dabei entstanden gelbe Lösungen, aus denen nach Überschichten mit *n*-Hexan die Hydride **6a,b** oder [D₂]-**6b** als luftstabile gelbe Plättchen auskristallisierten (Ausbeute > 80%).

Die NMR-Daten wurden soweit nicht anders angegeben bei 298 K erhalten. **3**: Schmp. > 250°C (Zers.). – ¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 5.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, ²J_{Rh,H} = 2.1 Hz, 4H; CH_{olefin}), 6.20 ppm (d, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, 4H; CH_{olefin}). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 71.4 ppm (br s, 8C; CH_{olefin}). – ¹⁰³Rh-NMR (12.6 MHz,

CD_2Cl_2): $\delta = 2992$ ppm (s). – UV/Vis (CH_3CN): $\lambda_{\max} (\varepsilon) = 232$ (sh), 289 (45700), 329 nm (sh). – **4a**: Schmp. $> 260^\circ\text{C}$ (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.59$ (br, 1 H; NH), 5.42 (dd, ${}^3J_{\text{H,H}} = 9.4$ Hz, ${}^3J_{\text{P,H}} = 7.4$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 5.66 ppm (ddd, ${}^3J_{\text{H,H}} = 9.4$ Hz, ${}^3J_{\text{P,H}} = 5.8$ Hz, ${}^2J_{\text{Rh,H}} = 1.3$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{olefin}}$). – $^{31}\text{P-NMR}$ (101.2 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.7$ ppm (d, ${}^1J_{\text{Rh,P}} = 111$ Hz). – **4b**: Schmp. $> 260^\circ\text{C}$ (Zers.). In CDCl_3 -Lösung werden zwei Konformere im Verhältnis 2:1 beobachtet (vermutlich bedingt durch eine gehinderte Rotation um die Rh-P-Bindung). – $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.59$ (br s, 1 H; NH_{maj}), 1.71 (br s, 1 H; NH_{min}), 5.35–5.48 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{olefin,min}}$ und 2 H; $\text{CH}_{\text{olefin,maj}}$), 5.60–5.67 ppm (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{olefin,min}}$ und $\text{CH}_{\text{olefin,maj}}$). – $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.9$ (d, ${}^1J_{\text{Rh,P}} = 111$ Hz, maj), 7.6 ppm (d, ${}^1J_{\text{Rh,P}} = 111$ Hz, min). – **5a**: $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 200 K): $\delta = 4.69$ (ddd, ${}^3J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, ${}^3J_{\text{P,H}} = 6.2$ Hz, ${}^2J_{\text{Rh,H}} = 1.2$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 5.62 ppm (ddd, ${}^3J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, ${}^2J_{\text{Rh,H}} = 3.3$ Hz, ${}^3J_{\text{P,H}} = 2.9$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{olefin}}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 200 K): $\delta = 76.2$ (d, ${}^1J_{\text{Rh,C}} = 6.7$ Hz, 2 C; $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 84.5 ppm (d, ${}^1J_{\text{Rh,C}} = 14.7$ Hz, 2 C; $\text{CH}_{\text{olefin}}$). – $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 200 K): $\delta = 40.8$ ppm (d, ${}^1J_{\text{Rh,P}} = 124$ Hz). – $^{103}\text{Rh-NMR}$ (12.6 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 200 K): $\delta = 838$ ppm (d, ${}^1J_{\text{Rh,P}} = 124$ Hz). – UV/Vis (THF): $\lambda_{\max} (\varepsilon) = 301$ (20000), 352 (10000), 438 (3000), 662 nm (1000). – **5b**: $^1\text{H-NMR}$ (500.2 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 190 K): $\delta = 4.74$ (dd, ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $J = 7.3$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 5.68 ppm (d, ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{olefin}}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 190 K): $\delta = 75.7$ (s, 2 C; $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 83.9 ppm (d, ${}^1J_{\text{Rh,C}} = 15.1$ Hz, 2 C; $\text{CH}_{\text{olefin}}$). – $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 38.7$ ppm (d, ${}^1J_{\text{Rh,P}} = 124$ Hz). – **6a**: $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = -8.15$ (dd, ${}^1J_{\text{Rh,H}} = 23.0$ Hz, ${}^2J_{\text{P,H}} = 23.0$ Hz, 1 H; RhH), 3.55 (d, ${}^3J_{\text{H,H}} = 9.3$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 3.91 (dd, ${}^3J_{\text{H,H}} = 9.3$ Hz, ${}^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 5.56 ppm (d, ${}^3J_{\text{P,H}} = 4.9$ Hz, 1 H; NH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 57.8$ (d, ${}^1J_{\text{Rh,C}} = 8.0$ Hz, 2 C; $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 60.6 ppm (d, ${}^1J_{\text{Rh,C}} = 8.6$ Hz, 2 C; $\text{CH}_{\text{olefin}}$). – $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 65.4$ ppm (d, ${}^1J_{\text{Rh,P}} = 144$ Hz). – $^{103}\text{Rh-NMR}$ (12.6 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 230 K): $\delta = -187$ ppm (d, ${}^1J_{\text{Rh,P}} = 144$ Hz). – **6b**: Schmp. $> 100^\circ\text{C}$ (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = -8.19$ (dd, ${}^1J_{\text{Rh,H}} = 23.3$ Hz, ${}^2J_{\text{P,H}} = 23.3$ Hz, 1 H; RhH), 3.65 (d, ${}^3J_{\text{H,H}} = 9.4$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 3.97 (dd, ${}^3J_{\text{H,H}} = 9.4$ Hz, ${}^3J_{\text{P,H}} = 4.5$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 5.09 ppm (d, ${}^3J_{\text{P,H}} = 5.5$ Hz, 1 H; NH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 57.0$ (d, ${}^1J_{\text{Rh,C}} = 7.9$ Hz, 2 C; $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 60.0 ppm (d, ${}^1J_{\text{Rh,H}} = 8.8$ Hz, 2 C; $\text{CH}_{\text{olefin}}$). – $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 63.0$ ppm (d, ${}^1J_{\text{Rh,P}} = 145$ Hz) – ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3169$ (m, NH), 1756 cm^{-1} (m, RhH). – $[\text{D}_8]\text{6b}$: $^2\text{H-NMR}$ (46.1 MHz, THF): $\delta = -8.19$ (br s, RhD), 4.92 ppm (br s, ND). – $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 61.3$ ppm. Die ND- und RhD-IR-Absorptionen (erwartet bei ca. 1580 und 880 cm^{-1}) sind durch intensive Absorptionen des Liganden überdeckt. – **7a**: Schmp. $> 150^\circ\text{C}$ (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = -21.37$ (dd, ${}^1J_{\text{Rh,H}} = 17.4$ Hz, ${}^2J_{\text{P,H}} = 17.4$ Hz, 1 H; RhH), 0.82 (s, 1 H; NH), 4.40 (dd, ${}^3J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, ${}^3J_{\text{P,H}} = 7.8$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 5.15 ppm (dd, ${}^3J_{\text{H,H}} = 9.0$, ${}^3J_{\text{P,H}} = 5.1$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{olefin}}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 57.1$ (dd, ${}^2J_{\text{P,C}} = 14.7$ Hz, ${}^1J_{\text{Rh,C}} = 9.8$ Hz, 2 C; $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 61.2 ppm (dd, ${}^1J_{\text{Rh,C}} = 8.6$ Hz, ${}^2J_{\text{P,C}} = 4.90$ Hz, 2 C; $\text{CH}_{\text{olefin}}$). – $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 47.3$ ppm (d, ${}^1J_{\text{Rh,P}} = 138$ Hz). – $^{103}\text{Rh-NMR}$ (12.6 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = -38$ ppm (d, ${}^1J_{\text{Rh,P}} = 138$ Hz). – **7b**: $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = -21.49$ (dd, ${}^1J_{\text{Rh,H}} = 17.3$ Hz, ${}^2J_{\text{P,H}} = 17.3$ Hz, 1 H; RhH), 0.96 (s, 1 H; NH), 4.47 (dd, ${}^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, ${}^3J_{\text{P,H}} = 7.8$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 5.20 ppm (dd, ${}^3J_{\text{H,H}} = 8.8$, ${}^3J_{\text{P,H}} = 5.0$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{olefin}}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 56.4$ (dd, ${}^2J_{\text{P,C}} = 14.3$ Hz, ${}^1J_{\text{Rh,C}} = 9.4$ Hz, 2 C; $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 60.4 ppm (dd, ${}^1J_{\text{Rh,C}} = 8.8$ Hz, ${}^2J_{\text{P,C}} = 5.2$ Hz, 2 C; $\text{CH}_{\text{olefin}}$). – $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 45.0$ ppm (d, ${}^1J_{\text{Rh,P}} = 138$ Hz).

Eingegangen am 2. März 2005,
veränderte Fassung am 25. Mai 2005
Online veröffentlicht am 19. September 2005

Stichwörter: Amide · Heterolytische H_2 -Spaltung · Homogene Katalyse · Hydrierungen · Rhodium

- [1] Eine Zusammenfassung experimenteller und theoretischer Arbeiten: M. Torrent, M. Solà, G. Frenking, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 439.
- [2] a) J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *50*, 11; b) Rechnungen: C. Daniel, N. Koga, J. Han, X. Y. Fu, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3773.
- [3] a) J. M. Brown, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 25; b) Rechnungen: „The Challenge of d and f Electrons: Theory and Computation“: N. Koga, K. Morokuma, *ACS Symp. Ser.* **1989**, *394*, 77.
- [4] a) M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, *Organometallics* **1983**, *2*, 682; b) M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2803; c) M. D. Fryzuk, C. D. Montgomery, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 1. Die heterolytische Spaltung von H_2 durch Metallkomplexe gemäß $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CuH}^+ + \text{H}^+$ wurde früher vorgeschlagen: d) J. Halpern, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 133, zit. Lit.; sie ist ein Schlüsselschritt in der enzymatischen H_2 -Aktivierung durch Metall-Schwefel-Cluster in Hydrogenasen: e) D. J. Evans, C. J. Pickett, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 268.
- [5] Neuere Übersichten: a) S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201; b) R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008; ; c) R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 40; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 40; d) M. J. Palmer, M. Wills, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 2045.
- [6] Mechanistische und theoretische Untersuchungen: a) C. A. Sandoval, T. Ohkuma, K. Muñiz, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13490, zit. Lit.; b) K. Abdur-Rashid, S. E. Clapham, A. Hadzovic, J. N. Harvey, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15104.
- [7] Die Hydrogenolyse der Iridium-Stickstoff-Bindung ist ein Schlüsselschritt in der katalysierten Hydrierung von Iminen: a) R. Dorta, D. Broggini, R. Kissner, A. Togni, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4546, zit. Lit. Siehe auch: b) Y. Ng, C. Chan, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9400.
- [8] Intermediate des verwandten Katalyzyklus der Transferhydrierung von Ketonen mit Rutheniumarenkomplexen konnten isoliert und kristallisiert werden: K.-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 285.
- [9] P. Maire, F. Breher, H. Schönberg, H. Grützmacher, *Organometallics* **2005**, *24*, 3207.
- [10] a) T. Büttner, F. Breher, H. Grützmacher, *Chem. Commun.* **2004**, 2820; b) T. Büttner, J. Geier, G. Frison, J. Harmer, C. Calle, A. Schweiger, H. Schönberg, H. Grützmacher, *Science* **2005**, *307*, 235.
- [11] Kristallstruktur von **5b**: $\text{C}_{49}\text{H}_{39}\text{NPRh}$, monoklin, Raumgruppe $P2(1)/c$; $a = 11.897(1)$, $b = 14.932(1)$, $c = 20.862(1)$ Å, $\beta = 104.046(1)^\circ$; $V = 3595.3(2)$ Å 3 ; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber}} = 1.433$ Mg m $^{-3}$; Kristallabmessungen $0.47 \times 0.31 \times 0.25$ mm; Diffraktometer Bruker SMART Apex; Mo $K\alpha$ -Strahlung, 200 K, $2\Theta_{\text{max}} = 80.16^\circ$; 97685 Reflexe, davon 22235 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0537$), Direkte Methoden; empirische Absorptionskorrektur SADABS (V. 2.03); Full-Matrix-Least-Squares-Strukturverfeinerung (gegen F^2) mit SHELLXTL (V. 6.12) und SHELLXL-97, ^[18] 471 Parameter, $R1 = 0.0560$ und $wR2$ (alle Daten) = 0.1471, max./min. Restelektronendichte 1.900/–1.523 e Å $^{-3}$. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden mit einem idealisierten Reitermodell verfeinert. – Kristallstruktur von **6b**: $\text{C}_{49}\text{H}_{41}\text{NPRh} \cdot 2\text{THF}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 10.935(1)$, $b = 11.864(1)$, $c = 19.658(1)$ Å, $\alpha = 91.408(3)^\circ$, $\beta = 100.019(3)^\circ$, $\gamma = 109.948(3)$; $V = 2350.8(3)$ Å 3 ; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber}} = 1.301$ Mg m $^{-3}$; Kristallabmessungen $0.62 \times 0.53 \times 0.43$ mm; Diffraktometer Bruker SMART Apex; Mo $K\alpha$ -Strahlung, 200 K, $2\Theta_{\text{max}} = 82.46^\circ$; 61 525 Reflexe, davon 29 179 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0239$), Direkte Methoden; empirische Absorptionskorrektur SADABS (Ver. 2.03); Full-Matrix-Least-Squares-Strukturverfeinerung (gegen F^2) mit SHELLXTL (Ver. 6.12)

und SHELXL-97,^[18] 577 Parameter, $R1 = 0.0471$ und $wR2$ (alle Daten) = 0.1465, max./min. Restelektronendichte 2.757/-1.422 e Å⁻³. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden mit einem idealisierten Reitermodell verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome H1 (NH) und H2 (RhH) wurden einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen und isotrop verfeinert. Die para-Methylgruppe des PPh₂Tol-Liganden wurde auf zwei Lagen verfeinert ($F_{\text{VAR}} = 0.47$). Daher konnte ein Wasserstoffatom in para-Position einer Phenylgruppe nicht in die Verfeinerung einbezogen werden. CCDC-264482 (**5b**) und -264483 (**6b**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

- [12] a) M. Ogasawara, S. A. Macgregor, W. E. Streib, K. Folting, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10189; b) T. Gottschalk-Gaudig, J. C. Huffman, K. G. Caulton, H. Gérard, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3242; c) T. Gottschalk-Gaudig, J. C. Huffman, H. Gérard, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3957.
- [13] [M(CO)₄]; a) M = Fe, Os; M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 2276; b) M = Ru: P. L. Bogdan, E. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3163; c) Rechnungen: J. Li, G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 486. Eine allgemeine Diskussion der Isolobalbeziehung zwischen d⁸-ML₄- und CH₂-Fragmenten: T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, **1985**, S. 360, 404.
- [14] C. Böhler, N. Avarvari, H. Schönberg, M. Wörle, H. Rüegger, H. Grützmacher, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 3127.
- [15] Alle Rechnungen wurden im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit Gaussian03^[15a] und dem B3PW91-Funktional durchgeführt. Dieses Funktional verwendet eine Kombination von Austauschtermen (exakt HF, Becke 1988 nonlocal gradient correction,^[15b] Slater local Austauschfunktional,^[15c] Perdew-Wang 1991 local correlation Funktional^[15d]). Eine 6-31+G*-Basis wurde sowohl für alle direkt an das Rh-Atom gebundenen Atome als auch für die vier olefinischen CH-Protonen verwendet. Für die anderen Atome wurde mit Ausnahme von Rh eine 6-31G*-Basis verwendet. Für Rh wurden für die 28 kernnächsten Elektronen ein quasi-relativistisches Kernpotential und ein LANL2DZ-Basisatz von double-ζ Qualität verwendet.^[15e] Kartesische Koordinaten der berechneten Strukturen sind in den Hintergrundinformationen aufgeführt. Frequenzanalysen weisen die gefundenen Strukturen als Minima aus. NBO-Ladungen wurden mit Gaussian03 berechnet.^[15f] a) Gaussian03 (Revision B.04), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**; b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; c) J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, McGraw-Hill, New York, **1974**; d) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671; e) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299; f) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [16] Eine stabile Struktur mit einem η²-gebundenen H₂-Molekül als Vorstufe von **II** wurde nicht gefunden. Dagegen ist die heterolytische Spaltung von H₂ durch Ruthenium(II)-amid-Phosphan-Komplexe ein Zweistufenprozess, bei dem zunächst ein σ-gebundener H₂-Komplex entsteht, bevor ein intramolekularer Protonentransfer zum Amidstickstoffatom stattfindet. (Die mit DFT berechnete Energiebarriere vom Amid zum Übergangszustand beträgt 13.4 kcal mol⁻¹.^[7b]) Für eine einstufige heterolytische H₂-Spaltung mit Ruthenium(II)-amid-Aren-Komplexen wurde mithilfe von MP2 eine Energiebarriere von 25.2 kcal mol⁻¹ berechnet: M. Yamakawa, H. Ito, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1466.
- [17] Der vollständige Katalyzyklus für die Hydrierung von H₂C=O mit **I** wurde berechnet. Die Ergebnisse stützen die Annahme, dass die Reaktion nach dem Metall-Ligand-bifunktionellen Mechanismus verläuft und dass die heterolytische H₂-Spaltung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Der Transfer von (H⁺, H^{δ-}) zu dem in zweiter Koordinationssphäre gebundenen H₂C=O-Molekül hat nur eine sehr kleine Energiebarriere ($E_a = 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Bei unseren Versuchen konnten die Reaktionsmischungen nicht gerührt werden, was die Umsatzzahlen beträchtlich steigern sollte. Einzelheiten zu den Rechnungen befinden sich in den Hintergrundinformationen.
- [18] SHELXTL, V. 6.12, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, **2002**; G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**.