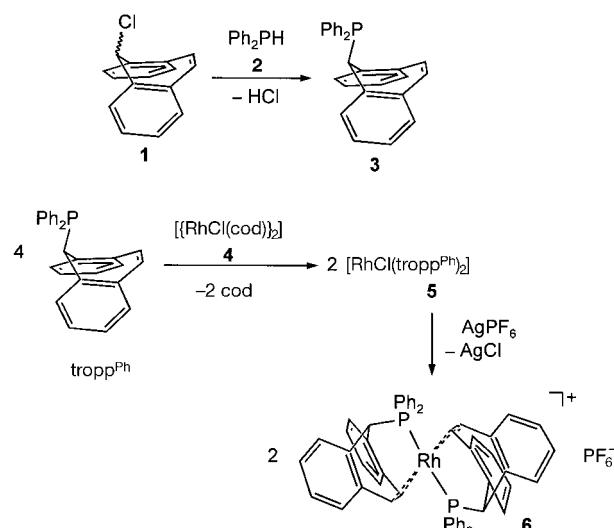


HCl, 10 mM KCl, 10 mM MgCl₂ und 5 mM CaCl₂ (pH 7.0, 24 °C). Das Plasmid pJT-LTR wurde durch Ligieren eines DNA-Fragments mit der Sequenz 5'-CCGGTAACCAAGAGAGACCCAGTACAGGCAA-
AAAGCAGCTGCTTATATGCAGCATCTGAGGGACGCCACT-
CCCCAGTCCCAGGCCACGCCTCCCTGGAAAGTCCC-
CAGCGGAAAGTCCCTGTAGAAAGCTCGATGTACAGCAGT-
CTTTGAGTACTCCGGATGCAGCTCTCGGGCAGTGAT-
GAAATGCTAGGGCGCTGTCATCGA-3' in das Plasmid pUC19 erhalten, das zuvor mit *Ava*I und *Sal*I gespalten wurde.



Schema 1. Synthese der Rhodium(i)-Komplexe 5 und 6.

Ein monomerer d⁹-Rhodium(0)-Komplex**

Hartmut Schönberg, Souad Boulmaâz, Michael Wörle, Lorenz Liesum, Arthur Schweiger* und Hansjörg Grützmacher*

Komplexe mit Rhodiumzentren in formal niedrigen Oxidationsstufen (0 oder -1) sind selten. Bisher wurden sie entweder nur als kurzlebige Zwischenprodukte zumeist in elektrochemischen Reaktionen^[1] als mehrkernige Cluster^[2] oder als Komplexe mit starken π -Acceptorliganden (z.B. [Rh(CO)₄]⁻,^[2] [Rh(PF₃)₄]⁻)^[3] beschrieben.^[4] Die Isolierung einer paramagnetischen, monomeren d⁹-Rhodium(0)-Verbindung gelang jedoch unseres Wissens bisher nicht. Wir berichten nun über ein Liganden-System, das die einfache Synthese und reversible Umwandlung von Komplexen mit Rhodium in den formalen Oxidationsstufen 1, 0 und -1 ermöglicht. Aus 5-Chlor-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten **1**^[5] und Diphenylphosphan **2** wurde in guter Ausbeute (5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-yl)diphenylphosphan **3** („Dibenzotropyliden-diphenylphosphan“, trop^{Ph}) erhalten, das im Unterschied zu einfachen Cycloheptatrienylphosphanen^[6] isomerenrein entsteht: Die Ph₂P-Gruppe befindet sich in axialer Position des siebengliedrigen Rings^[7] (Schema 1).

Die Reaktion von vier Äquivalenten **3** mit $[\text{RhCl}(\text{cod})_2]$ **4** (cod = Cyclooctadien) führte in nahezu quantitativer Ausbeute zum zitronengelben Rhodium(i)-Komplex $[\text{RhCl}(\text{trop}^{\text{Ph}})]_2$ **5**. Aus diesem konnte mit AgPF₆ der inversionssymmetrische Komplex $[\text{Rh}(\text{trop}^{\text{Ph}})]_2^+ \text{PF}_6^-$ **6** gebildet werden, in dem das d⁸-Rhodium(i)-Zentrum erwartungsgemäß quadratisch planar koordiniert ist.^[8] Sowohl aus **5** als auch aus **6** konnte elektrochemisch in einem CH₃CN/nBu₄NPF₆-Elektrolyten in reversibel verlaufenden Einelek-

tronenschritten zunächst ein Rhodium(0)-Komplex **7** ($E_{1/2}^1 = -1.003$ V) und nachfolgend ein Rhodium(-1)-Komplex **8** ($E_{1/2}^2 = -1.189$ V) hergestellt werden (Abb. 1). Die Reduk-

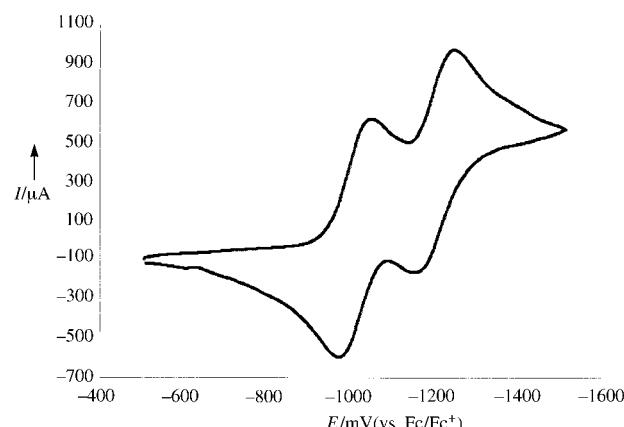


Abbildung 1. Cyclovoltammogramm von **7**. Vorschubgeschwindigkeit 30 mV s⁻¹, Pt/nBu₄NPF₆, CH₃CN/Ag.

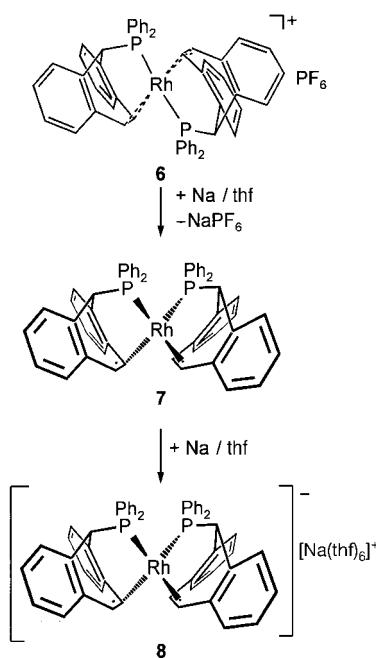
tionspotentiale sind im Vergleich mit bekannten Werten^[1b-g, 2] (-1.3 bis -2.1 V vs. Ag/0.1 M Ag⁺) deutlich anodisch verschoben. Auch durch Reaktion von **5** oder **6** mit Natrium in THF konnten der tiefgrüne d⁹-Komplex $[\text{Rh}(\text{trop}^{\text{Ph}})]_2$ **7** sowie der rote d¹⁰-Komplex $[\text{Na}(\text{thf})_6][\text{Rh}(\text{trop}^{\text{Ph}})]_2$ **8** sehr einfach hergestellt werden (Schema 2). Durch Komproportionierung des Rhodium(i)-Komplexes **5** mit **8** gelang ebenfalls die Synthese der Rhodium(0)-Verbindung **7**, die in THF und Kohlenwasserstoffen relativ schlecht löslich ist. **7** und **8** sind sehr lufempfindlich. Magnetische Messungen mit **7** ergaben erwartungsgemäß ein effektives magnetisches Moment von 1.73 μ_B für ein ungepaartes Elektron. Die Strukturen von **7** und **8** wurden durch Einkristallstrukturanalysen bestimmt; die Struktur von **7** ist in Abbildung 2 dargestellt.^[9]

Die gemittelten Rh-P- (2.270(2) Å) und Rh-C-Abstände (2.224(7) Å) zeigen keine auffälligen Abweichungen von bekannten Werten. Das d⁹-Rhodium(0)-Zentrum in **7** ist im Kristall nicht planar koordiniert. Der Winkel φ zwischen den

[*] Prof. Dr. A. Schweiger, Dipl.-Chem. L. Liesum
Laboratorium für Physikalische Chemie, ETH-Zentrum
CH-8092 Zürich (Schweiz)
E-mail: schweiger@phys.chem.ethz.ch

Prof. Dr. H. Grützmacher, Dr. H. Schönberg, Dr. S. Boulmaâz,
Dr. M. Wörle
ETH-Zentrum, Laboratorium für Anorganische Chemie
Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-1090
E-mail: gruetz@inorg.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Den Gutachtern danken wir für wertvolle Hinweise.



Schema 2. Synthese der Rhodium(0)- und Rhodium(-1)-Komplexe **7** bzw. **8**.

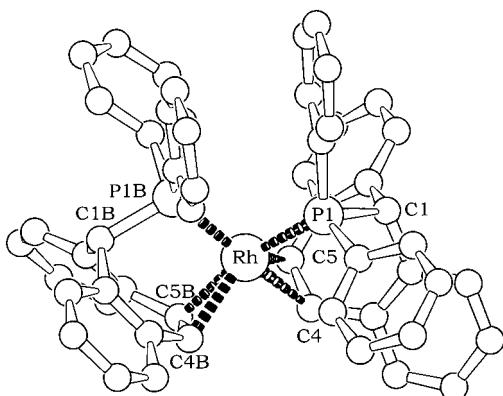


Abb. 2. Molekülstruktur von **7**. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Rh1-P1 2.273(2), Rh-P1B 2.267(2), Rh1-C4 2.270(7), Rh1-C5 2.208(7), Rh1-C4B 2.216(7), Rh1-C5B 2.202(7), C4-C5 1.410(10), C4B-C5B 1.426(9), P1-C1 1.898(7), P1B-C1B 1.891(8); P1-Rh1-P1B 98.41(7), C4-Rh1-C4B 93.1(3), C5-Rh1-C5B 86.9(3), P1-Rh-C4 91.5(2), P1-Rh1-C5 91.1(2), P1B-Rh-C4B 87.1(2), P1B-Rh1-C5B 93.4(2).

Ebenen, die durch das Phosphor- und Rhodiumzentrum sowie der Mitte der koordinierten $\text{C}=\text{C}$ -Bindung aufgespannt werden, beträgt ca. 43° ; die Phosphoratome nehmen in dieser Koordinationssphäre, die zwischen einer tetraedrischen und einer quadratischen liegt, *cis*-Stellung ein. Die Struktur des Rhodanatanions in **8** (Rh-P 2.251(1), Rh-C 2.159(4) \AA , $\varphi = 52^\circ$) mit d^{10} -Valenzelektronenkonfiguration am Metallzentrum unterscheidet sich davon nur wenig. Der Koordinationspolyeder um das Rhodiumzentrum ist bei **8** etwas stärker in Richtung einer tetraedrischen Koordinationssphäre verzerrt ($\varphi = 52^\circ$).

Aus ESR-Spektren wurde für $[\text{Rh}(\text{CO})_4]$ eine leicht verzerrte, tetraedrische Struktur (D_{2d} -Symmetrie),^[1a] für $[\text{Rh}(\text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3)_4]$ ^[1b] und $[\text{Rh}(\text{cod})_2]$ ^[1g] dagegen eher eine quadratisch planare Struktur abgeleitet.

In Abbildung 3 ist das X-Band-CW-ESR-Spektrum des Rh^0 -Komplexes **7** dargestellt. Die Triplettstruktur ist auf die isotrope Kopplung ($a_{\text{iso}} = 2.46 \text{ mT}$ (69.5 MHz)) zweier äquivalenter Phosphorkerne zurückzuführen. Weitere magnetisch

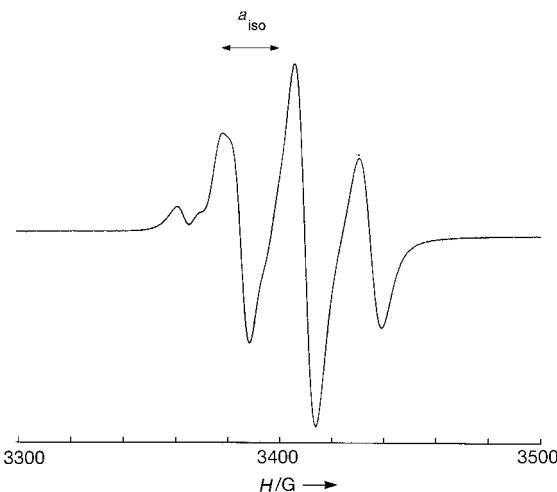


Abb. 3. CW-ESR-Spektrum von **7** in THF bei 295 K mit einer Hyperfeinwechselwirkungskonstante a_{iso} von 69.5 MHz und einem isotropen g -Faktor von 2.0195.

relevante Kerne lassen sich mittels gepulster Elektron-Kern-Doppelresonanz-Spektroskopie (Davies-ENDOR)^[10] in gefrorener Lösung bei 30 K nachweisen (Abb. 4). Neben den

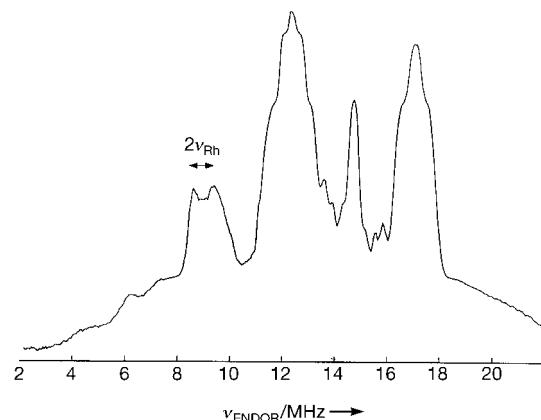


Abb. 4. Davies-ENDOR-Spektrum von **7** bei 30 K.

Protonenpeaks zwischen 11 und 18 MHz mit Hyperfeinkopplungen (HFK) bis zu 7 MHz erkennt man ein Dublett bei 9 MHz mit einer Aufspaltung von 0.9 MHz. Diese Aufspaltung stimmt mit der doppelten Kern-Zeeman-Frequenz des Rhodiums überein. Die Zuordnung dieser ENDOR-Linie zum Rhodium mit einer HFK von 18 MHz konnte durch zweidimensionale Pulsmethoden verifiziert werden.^[11] Aus der isotropen ^{31}P -HFK kann eine Spindichte kleiner als 1% im s-Orbital des Phosphoratoms abgeschätzt werden.^[12] Die Protonenhyperfeinkopplungen liegen wie erwartet im Bereich für Komplexe, in denen das Elektron am Übergangsmetallzentrum zentriert ist.^[13]

Experimentelles

3: Eine Lösung von 5.5 g (24.3 mmol) **1** in 50 mL Toluol wurde bei Raumtemperatur langsam zu einer Lösung von 4.5 g (24.3 mmol) **2** in 50 mL Toluol getropft. Es wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 15 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum abdestilliert und der farblose Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhielt 8.77 g (96%) **3** als farblose Kristalle. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C, TMS): $\delta = 4.84$ (d, $^2J_{\text{PH}} = 6.1$ Hz, 1H; CHP), 7.07 (s, 2H; CH=CH); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 81 MHz): $\delta = -14.9$ (s).

5: 3 g (7.96 mmol) **3** und 0.98 g (1.99 mmol) **4** wurden in 50 mL Toluol gelöst. Die entstandene klare, tiefrote Lösung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach einiger Zeit kristallisierten 3.5 g (98.6%) **5** als zitronengelbe, feine Nadeln aus. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C, TMS): $\delta = 5.19$ (s, 1H; CHP), 4.68 (s, 2H; CH=CH); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 81 MHz): $\delta = 79.9$ (d, $J_{\text{PRh}} = 75.5$ Hz); $^{103}\text{Rh-NMR}$ (CDCl_3 , 12.8 MHz): $\delta = 440$ (br.); UV/Vis: $\lambda_{\text{max}} = 277$ nm ($\epsilon = 8.8 \times 10^3$ $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$).

7: Zu einer Lösung von 500 mg (0.56 mmol) **5** in 10 mL THF wurden 13 mg (0.56 mmol) Natrium gegeben, wonach 30 h bei Raumtemperatur gerührt wurde. Die erhaltene tiefgrüne Lösung wurde filtriert und der Filterrückstand mehrmals mit THF gewaschen, bis nur noch farbloses NaCl zurückblieb. Die THF-Lösung wurde auf 5 mL eingeengt und mit 2 mL Hexan überschichtet. 476 mg (99%) **7** kristallisierten als grünschwarze Kristalle aus. $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 81 MHz): $\delta = 81.3$ ($\Delta\tilde{\nu}_{1/2} \approx 3600$ Hz); UV/Vis: $\lambda_{\text{max}} = 645$ nm ($\epsilon = 1.0 \times 10^3$ $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$).

8: Zu einer Lösung von 500 mg (0.56 mmol) **5** in 10 mL THF wurden 26 mg (1.12 mmol) Natrium gegeben, wonach 48 h bei Raumtemperatur gerührt wurde. Die tiefrote Lösung wurde anschließend filtriert und der Filterrückstand mehrmals mit THF gewaschen, bis nur noch farbloses NaCl zurückblieb. Die THF-Lösung wurde auf 3 mL eingeengt und mit 5 mL Hexan überschichtet. Es wurden 727 mg (99%) **8** als dunkelrote Kristalle (größere Kristalle mit metallisch goldenem Glanz) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 300 MHz, 25 °C, TMS): $\delta = 4.32$ (d, $J_{\text{HP}} = 9.48$ Hz, 2H; CHP), 4.15 (m, 2H; CH=CH), 2.81 (m, 2H; CH=CH); $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 81 MHz): $\delta = 87.7$ (d, $J_{\text{PRh}} = 183$ Hz); $^{103}\text{Rh-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 12.8 MHz): $\delta = -496$ (t, $J_{\text{RhP}} = 179.6$ Hz); UV/Vis: $\lambda_{\text{max}} = 491$ nm ($\epsilon = 16.0 \times 10^3$ $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$).

7 aus **5** und **8**: 500 mg (0.561 mmol) **5** und 735 mg (0.561 mmol) **8** wurden in 15 mL THF gelöst und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene tiefgrüne Lösung wurde filtriert und der Filterrückstand bis zur Farblosigkeit mit THF gewaschen. Die THF-Lösung wurde auf 10 mL eingeengt und mit 5 mL Hexan überschichtet. 950 mg (99%) **7** wurden als grünschwarze Kristalle isoliert.

Von den sorgfältig im Vakuum getrockneten Verbindungen **3**, **5** und **7** konnten befriedigende Elementaranalysen erhalten werden. Von **8** konnte wegen raschen Lösungsmittelverlustes keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

Cyclovoltammetrie- und ESR-Messungen: Für die elektrochemischen Untersuchungen wurde eine elektrochemische Zelle nach Heinze et al. verwendet.^[14] Arbeitselektrode: planare Platin-Elektrode (Fläche ca. 0.785 mm²); Referenzelektrode: Silberelektrode; Gegenelektrode: Platin-Draht; Lösungsmittel: Acetonitril. Am Ende jeder Messung wurde Ferrocen (Fc) zur Kalibrierung als interner Standard zugesetzt (+0.352 V vs. Ag/AgCl).

Zur Bestimmung der $^{103}\text{Rh-HFK}$ wurden an einer gefrorenen Lösung Davies-ENDOR-Experimente bei verschiedenen Feldpositionen durchgeführt. Dabei verhielt sich die $^{103}\text{Rh-HFK}$ nahezu orientierungsunabhängig.

Eingegangen am 22. September 1997 [Z10958]

Stichwörter: Elektrochemie · ENDOR-Spektroskopie · ESR-Spektroskopie · P-Liganden · Rhodium

[1] a) $[\text{Rh}(\text{CO})_4]$: J. H. B. Chenier, M. Histed, J. A. Howard, H. A. Jolly, H. Morris, B. Mile, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4114; b) $[\text{Rh}(\text{P}(\text{OrPr})_3)_4]$: G. Pilloni, G. Zotti, S. Zecchin, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 317, 357;

c) $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$: G. Zotti, S. Zecchin, G. Pilloni, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 246, 61; d) J. A. Sofranko, R. Eisenberg, J. A. Kampmeier, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1042; e) B. K. Teo, A. P. Ginsberg, K. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3027; Lit. [1d,e] werden in f) G. Pilloni, G. Zotti, M. Martelli, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1284, kontrovers diskutiert; g) J. Orsini, W. E. Geiger, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 380, 83.

- [2] a) P. R. Sharp in *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 8* (Hrsg.: J. D. Atwood), Pergamon, **1995**, S. 115; b) S. E. Livingstone in *Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Ronaldnyholm, A. F. Trotman-Dickenson), Pergamon, Oxford, **1973**, S. 1237. Siehe auch Lit. [1a].
- [3] M. A. Bennett, R. N. Johnson, T. W. Turney, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2938.
- [4] Die Isolierung von $[\text{Rh}(\text{P}_2)][\text{MgCl}]$ mit chelatisierenden Phosphanliganden als σ -Donoren ($\text{P} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$; $n = 2, 3$) gelang erst kürzlich: B. Bogdanovic, W. Leitner, C. Six, U. Wilczok, K. Wittmann, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 502.
- [5] G. Berti, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 230.
- [6] a) M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 2108; b) *J. Organomet. Chem.* **1995**, 502, C1–C4.
- [7] Dies ist durch Röntgenstrukturanalysen von **3** und mehreren analogen Derivaten belegt.
- [8] S. Boulmaâz, H. Schönberg, V. Gramlich, H. Grützmacher, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] **7:** triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$; $a = 11.294(7)$, $b = 13.009(9)$, $c = 18.967(12)$ Å, $\alpha = 94.770(2)$, $\beta = 98.823(1)$, $\gamma = 112.285(2)$ °, $V = 2518(3) \times 10^{-6}$ pm³; $Z = 2$, Mo_{Kα}-Strahlung, $2\Theta_{\text{max}} = 46.5$ °, 8247 Reflexe, 6294 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0412$), Direkte Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix (gegen F^2) mit SHELXTL (Version 5.0), $R_1 = 0.065$, $wR_2 = 0.1258$ (bezogen auf F^2) für 626 Parameter und 4213 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. – **8:** orthorhombisch, Raumgruppe Pcc (Nr. 54); $a = 23.853(2)$, $b = 12.709(1)$, $c = 23.874(2)$ Å, $V = 7237.3(10) \times 10^{-6}$ pm³, $Z = 4$, Mo_{Kα}-Strahlung, $2\Theta_{\text{max}} = 41.2$ °, 27343 Reflexe, 3815 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0880$), Direkte Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix (gegen F^2) mit SHELXL96, $R_1 = 0.046$, $wR_2 = 0.1252$ (bezogen auf F^2) für 448 Parameter und 3815 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. – Alle Nichtwasserstoffatome in **7** und **8** wurden mit anisotropen, Wasserstoffatome an berechneten Positionen mit gemeinsamen isotropen Auslenkungsparametern (riding model) verfeinert. Neben **7** konnte noch ein THF-Molekül sowie weitere Elektronendichte, entsprechend etwa sechs C-Atomen (vermutlich von fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen), lokalisiert werden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100707“ und „-101085“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] A. Schweiger, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 223; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 265.
- [11] G. Jeschke, A. Schweiger, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 246, 431.
- [12] A. K. Koh, D. J. Miller, *At. Data Nucl. Data Tables* **1985**, 33, 235.
- [13] *Handbook of Electron Spin Resonance* (Hrsg.: C. P. Poole, Jr., H. F. Farach), AIP Press, New York, **1994**.
- [14] K. Hinkelmann, J. Heinze, H. T. Schacht, J. S. Field, H. Vahrenkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5078.