

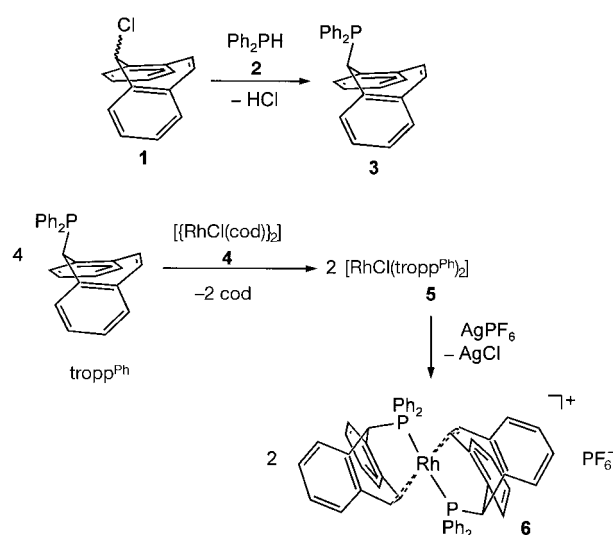
HCl, 10 mM KCl, 10 mM MgCl<sub>2</sub> und 5 mM CaCl<sub>2</sub> (pH 7.0, 24 °C). Das Plasmid pJT-LTR wurde durch Ligieren eines DNA-Fragments mit der Sequenz 5'-CCGGTAACCAGAGAGACCCAGTACAGGCAA-AAAGCAGCTGCTTATATGCAGCATCTGAGGGACGCCACT-CCCCAGTCCCGCCAGGCCACGCCTCCCTGGAAAGTCCC-CAGCGAAAGTCCCTTGTAGAAAGCTCGATGTCAGCAGT-CTTTGTAGTACTCCGGATGCAGCTCTCGGGCCACGTGAT-GAAATGCTAGGCGGCTGTCAATCGA-3' in das Plasmid pUC19 erhalten, das zuvor mit *Ava*I und *Sal*I gespalten wurde.

## Ein monomerer d<sup>9</sup>-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,<sup>[1]</sup> als mehrkernige Cluster<sup>[2]</sup> oder als Komplexe mit starken  $\pi$ -Acceptorliganden (z. B. [Rh(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>,<sup>[2]</sup> [Rh(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>)<sup>[3]</sup> beschrieben.<sup>[4]</sup> Die Isolierung einer paramagnetischen, monomeren d<sup>9</sup>-Rhodium(0)-Verbindung gelang jedoch unseres Wissens bisher nicht. Wir berichten nun über ein Ligandensystem, das die einfache Synthese und reversible Umwandlung von Komplexen mit Rhodium in den formalen Oxidationsstufen 1, 0 und -1 ermöglicht. Aus 5-Chlor-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten **1**<sup>[5]</sup> und Diphenylphosphan **2** wurde in guter Ausbeute (5*H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-yl)diphenylphosphan **3** („Dibenzotropyldenyldiphenylphosphan“, tropp<sup>Ph</sup>) erhalten, das im Unterschied zu einfachen Cycloheptatrienyldiphenylphosphanen<sup>[6]</sup> isomerenrein entsteht: Die Ph<sub>2</sub>P-Gruppe befindet sich in axialer Position des siebengliedrigen Ringes<sup>[7]</sup> (Schema 1).

Die Reaktion von vier Äquivalenten **3** mit [(RhCl(cod))<sub>2</sub>] **4** (cod = Cyclooctadien) führte in nahezu quantitativer Ausbeute zum zitronengelben Rhodium(I)-Komplex [RhCl(tropp<sup>Ph</sup>)<sub>2</sub>] **5**. Aus diesem konnte mit AgPF<sub>6</sub> der inversionssymmetrische Komplex [Rh(tropp<sup>Ph</sup>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> **6** gebildet werden, in dem das d<sup>8</sup>-Rhodium(I)-Zentrum erwartungsgemäß quadratisch planar koordiniert ist.<sup>[8]</sup> Sowohl aus **5** als auch aus **6** konnte elektrochemisch in einem CH<sub>3</sub>CN/*n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>-Elektrolyten in reversibel verlaufenden Einelek-



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

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

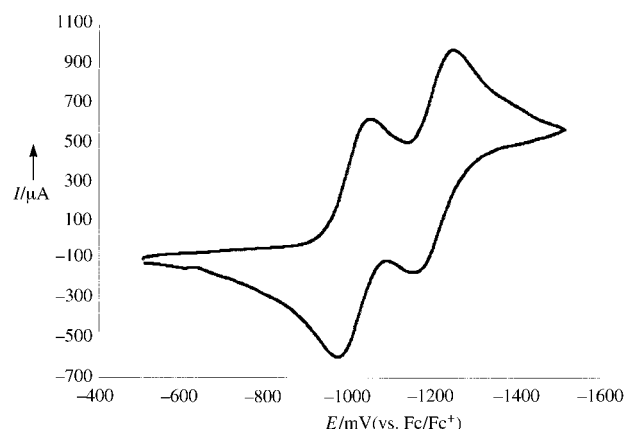


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von **7**. Vorschubgeschwindigkeit 30 mV s<sup>-1</sup>, Pt/*n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>CN/Ag.

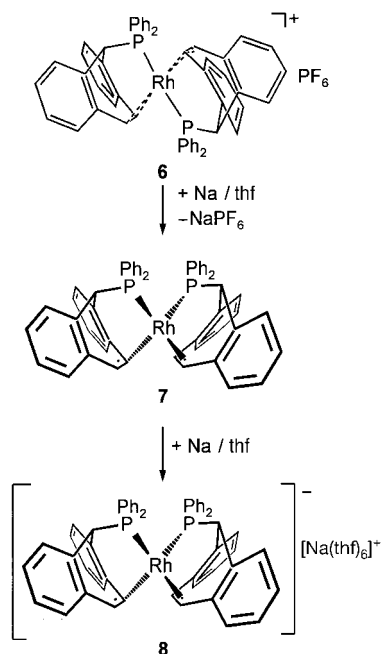
tionspotentiale sind im Vergleich mit bekannten Werten<sup>[1b-g, 2]</sup> (-1.3 bis -2.1 V vs. Ag/0.1 M Ag<sup>+</sup>) deutlich anodisch verschoben. Auch durch Reaktion von **5** oder **6** mit Natrium in THF konnten der tiefgrüne d<sup>9</sup>-Komplex [Rh(tropp<sup>Ph</sup>)<sub>2</sub>] **7** sowie der rote d<sup>10</sup>-Komplex [Na(thf)<sub>6</sub>][Rh(tropp<sup>Ph</sup>)<sub>2</sub>] **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 luftempfindlich. Magnetische Messungen mit **7** ergaben erwartungsgemäß ein effektives magnetisches Moment von 1.73  $\mu_B$  für ein ungepaartes Elektron. Die Strukturen von **7** und **8** wurden durch Einkristallstrukturanalysen bestimmt; die Struktur von **7** ist in Abbildung 2 dargestellt.<sup>[9]</sup>

Die gemittelten Rh-P- (2.270(2) Å) und Rh-C-Abstände (2.224(7) Å) zeigen keine auffälligen Abweichungen von bekannten Werten. Das d<sup>9</sup>-Rhodium(0)-Zentrum in **7** ist im Kristall nicht planar koordiniert. Der Winkel  $\varphi$  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(-I)-Komplexe **7** bzw. **8**.

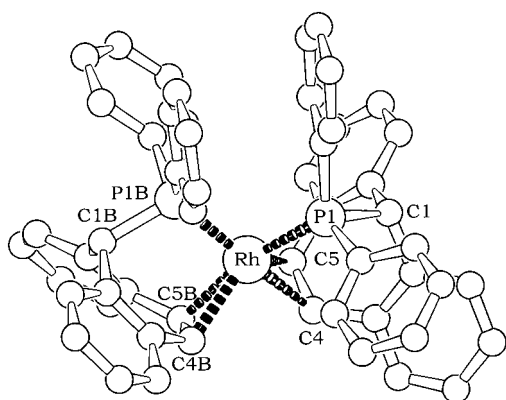


Abb. 2. Molekülstruktur von **7**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh1-P1 2.273(2), Rh-P1B 2.267(2), Rh1-C4 2.270(7), Rh1-C5 2.208(7), Rh1-C4B 2.216(7), Rh1-C5B 2.202(7), C4-C5 1.410(10), C4B-C5B 1.426(9), P1-C1 1.898(7), P1B-C1B 1.891(8); P1-Rh1-P1B 98.41(7), C4-Rh1-C4B 93.1(3), C5-Rh1-C5B 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 C=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) Å,  $\varphi = 52^\circ$ ) mit d<sup>10</sup>-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 [Rh(CO)<sub>4</sub>] eine leicht verzerrte, tetraedrische Struktur (*D*<sub>2d</sub>-Symmetrie),<sup>[1a]</sup> für [Rh{P(OiPr)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>]<sup>[1b]</sup> und [Rh(cod)<sub>2</sub>]<sup>[1g]</sup> dagegen eher eine quadratisch planare Struktur abgeleitet.

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

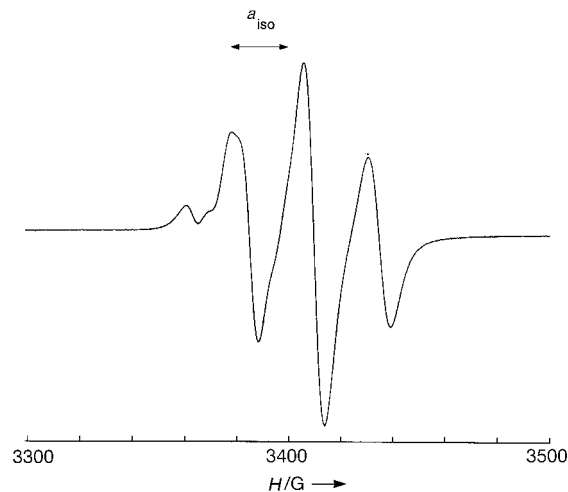


Abb. 3. CW-ESR-Spektrum von **7** in THF bei 295 K mit einer Hyperfeinwechselwirkungskonstante  $a_{\text{iso}}$  von 69.5 MHz und einem isotropen g-Faktor von 2.0195.

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

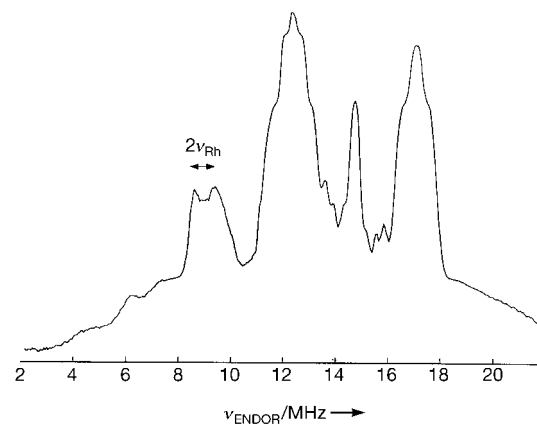


Abb. 4. Davies-ENDOR-Spektrum von **7** bei 30 K.

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.<sup>[11]</sup> Aus der isotropen <sup>31</sup>P-HFK kann eine Spindichte kleiner als 1 % im s-Orbital des Phosphoratoms abgeschätzt werden.<sup>[12]</sup> Die Protonenhyperfeinkopplungen liegen wie erwartet im Bereich für Komplexe, in denen das Elektron am Übergangsmetallzentrum zentriert ist.<sup>[13]</sup>

## 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. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25 °C, TMS): δ = 4.84 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 6.1 Hz, 1 H; CHP), 7.07 (s, 2 H; CH=CH); <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz): δ = -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. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25 °C, TMS): δ = 5.19 (s, 1 H; CHP), 4.68 (s, 2 H; CH=CH); <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz): δ = 79.9 (d, J<sub>PRh</sub> = 75.5 Hz); <sup>103</sup>Rh-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 12.8 MHz): δ = 440 (br.); UV/Vis: λ<sub>max</sub> = 277 nm (ε = 8.8 × 10<sup>3</sup> m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>).

**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 Filtrückstand mehrmals mit THF gewaschen, bis nur noch farbloses NaCl zurückblieb. Die THF-Lösung wurde auf 5 mL eingeeengt und mit 2 mL Hexan überschichtet. 476 mg (99%) **7** kristallisierten als grünschwarze Kristalle aus. <sup>31</sup>P-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 81 MHz): δ = 81.3 (Δν<sub>1/2</sub> ≈ 3600 Hz); UV/Vis: λ<sub>max</sub> = 645 nm (ε = 1.0 × 10<sup>3</sup> m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>).

**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 Filtrückstand mehrmals mit THF gewaschen, bis nur noch farbloses NaCl zurückblieb. Die THF-Lösung wurde auf 3 mL eingeeengt und mit 5 mL Hexan überschichtet. Es wurden 727 mg (99%) **8** als dunkelrote Kristalle (größere Kristalle mit metallisch goldenem Glanz) erhalten. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 300 MHz, 25 °C, TMS): δ = 4.32 (d, J<sub>HP</sub> = 9.48 Hz, 2 H; CHP), 4.15 (m, 2 H; CH=CH), 2.81 (m, 2 H; CH=CH); <sup>31</sup>P-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 81 MHz): δ = 87.7 (d, J<sub>PRh</sub> = 183 Hz); <sup>103</sup>Rh-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 12.8 MHz): δ = -496 (t, J<sub>RHP</sub> = 179.6 Hz); UV/Vis: λ<sub>max</sub> = 491 nm (ε = 16.0 × 10<sup>3</sup> m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>).

**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 Filtrückstand bis zur Farblosigkeit mit THF gewaschen. Die THF-Lösung wurde auf 10 mL eingeeengt 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.<sup>[14]</sup> Arbeitselektrode: planare Platinelektrode (Fläche ca. 0.785 mm<sup>2</sup>); Referenzelektrode: Silberelektrode; Gegenelektrode: Platindraht; Lösungsmittel: Acetonitril. Am Ende jeder Messung wurde Ferrocen (Fc) zur Kalibrierung als interner Standard zugesetzt (+0.352 V vs. Ag/AgCl).

Zur Bestimmung der <sup>103</sup>Rh-HFK wurden an einer gefrorenen Lösung Davies-ENDOR-Experimente bei verschiedenen Feldpositionen durchgeführt. Dabei verhielt sich die <sup>103</sup>Rh-HFK nahezu orientierungsunabhängig.

Eingegangen am 22. September 1997 [Z10958]

**Stichwörter:** Elektrochemie • ENDOR-Spektroskopie • ESR-Spektroskopie • P-Liganden • Rhodium

- [1] a) [Rh(CO)<sub>4</sub>]: J. H. B. Chenier, M. Histed, J. A. Howard, H. A. Jolly, H. Morris, B. Mile, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4114; b) [Rh(P(OiPr)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]: G. Pilloni, G. Zotti, S. Zecchin, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 317, 357;

- c) [Rh(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]: 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 [Rh(P<sub>2</sub>)[MgCl] mit chelatisierenden Phosphanliganden als σ-Donoren (P = Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>PPh<sub>2</sub>; 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 *P* $\bar{1}$ ; *a* = 11.294(7), *b* = 13.009(9), *c* = 18.967(12) Å, *α* = 94.770(2), *β* = 98.823(1), *γ* = 112.285(2)°; *V* = 2518(3) × 10<sup>-6</sup> pm<sup>3</sup>; *Z* = 2, MoK $\alpha$ -Strahlung, 2 $\theta$ <sub>max</sub> = 46.5°, 8247 Reflexe, 6294 unabhängig (*R*<sub>int</sub> = 0.0412), Direkte Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix (gegen *F*<sup>2</sup>) mit SHELXTL (Version 5.0), *R*<sub>1</sub> = 0.065, *wR*<sub>2</sub> = 0.1258 (bezogen auf *F*<sup>2</sup>) für 626 Parameter und 4213 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*). – **8:** orthorhombisch, Raumgruppe *Pcca* (Nr. 54); *a* = 23.853(2), *b* = 12.709(1), *c* = 23.874(2) Å, *V* = 7237.3(10) × 10<sup>-6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 4, MoK $\alpha$ -Strahlung, 2 $\theta$ <sub>max</sub> = 41.2°, 27343 Reflexe, 3815 unabhängig (*R*<sub>int</sub> = 0.0880), Direkte Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix (gegen *F*<sup>2</sup>) mit SHELXL96, *R*<sub>1</sub> = 0.046, *wR*<sub>2</sub> = 0.1252 (bezogen auf *F*<sup>2</sup>) für 448 Parameter und 3815 Reflexe mit *I* > 2σ(*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 Strukturaktoren) 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 CB21EZ (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.