

Journal of Organometallic Chemistry, 415 (1991) 417–423
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21928

Molekül- und Kristallstruktur des *trans*-Chloro-Ethen-Bis(Piperidin)-Rhodium(I), *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_2]$, eines Präkatalysators für die Hydroaminierung des Ethens

Detlef Selent ^{a,*}, Doris Scharfenberg-Pfeiffer ^b, Günter Reck ^b und Rudolf Taube ^c

^a Zentralinstitut für Organische Chemie und ^b Analytisches Zentrum, Rudower Chaussee 5, O-1199 Berlin (Deutschland)

^c Institut für Anorganische Chemie, Fachbereich Chemie, Technische Hochschule Leuna-Merseburg, Geusaer Straße, O-4200 Merseburg (Deutschland)

(Eingegangen den 2. April 1991)

Abstract

trans- $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_2$ is the final reaction product of $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ and an excess of piperidine at room temperature. The X-ray analysis confirms the presence of two symmetry-independent monomeric molecules which differ mainly with respect to the torsion angles Cl–Rh–N–C and do contain *one* intramolecular N–H–Cl bridge. The olefin ligand C=C bonding distance of 1.361 (molecule A) and 1.392 Å (molecule B) is comparable to that found for other ethylene rhodium complexes.

Zusammenfassung

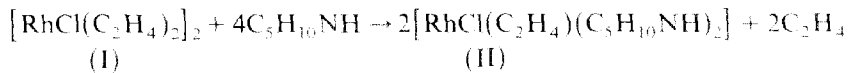
trans- $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_2$ ist das Endprodukt der Reaktion von $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ mit überschüssigem Piperidin bei Raumtemperatur. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte die Existenz zweier symmetrieeinabhängiger monomerer Moleküle, die sich hauptsächlich in den Cl–Rh–N–C Torsionswinkeln unterscheiden und jeweils *eine* intramolekulare N–H–Cl Brücke enthalten. Der C–C-Abstand des koordinierten Ethens liegt mit 1,361 bzw. 1,392 Å im Bereich der Werte bekannter Ethenkomplexe des Rhodium(I).

Einleitung

1972 berichtete Coulson über die Katalyse der Alkylierung sekundärer Amine mit Ethen, einer Olefinhydroaminierungsreaktion, unter Einsatz von Rhodium- und Iridiumverbindungen [1]. Für diese und ähnliche übergangsmetallkatalysierte Reaktionen, vgl. [2], konnte die Struktur des katalytisch aktiven Komplexes bisher nicht belegt werden.

Auf erste Ergebnisse unserer weiterführenden Untersuchungen zur rhodiumkomplexkatalysierten Hydroaminierung von Ethen wurde in [3] hingewiesen. So

erhielten wir im Rahmen von Studien zur Aufklärung der Bildungsweise des eigentlichen Katalysators bei Umsetzung des Cramer'schen Komplexes (I) mit überschüssigem Piperidin in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur das Chloro-Ethen-Bis(Piperidin)-Rhodium(I) (II) [4]:



Die mit $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ vergleichbare Aktivität des Produktes in der Katalyse der Piperidinaddition an Ethen und seine Bildung bei Formierung der Katalyselösungen weist (II) als eigentlichen (Prä)katalysator aus. Über die spektroskopische und chemische Charakterisierung des Komplexes sowie eine Reihe weiterer, Stickstoffliganden enthaltender Monoethenderivate des Rh^I und ihre Eignung als Präkatalysatoren der Olefinhydroaminierung wird demnächst berichtet [5].

Experimenteller Teil

Darstellung von $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_2]$ und Einkristallzüchtung

Unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß wird unter Rühren zur Suspension von 388 mg $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ (1 mmol) in 2 ml THF unter Druckausgleich bei 20°C eine Mischung von jeweils 2 ml THF und Piperidin (1,72 g, 20 mmol) getropft. Nach 30 min wird filtriert (G4) und bis zur beginnenden Kristallisation im Vakuum eingeeengt. Man versetzt mit 2 ml Diethylether, kühlt auf -78°C, filtriert bei dieser Temperatur, wäscht mit wenig kaltem Ether und trocknet im Vakuum. Nochmalige Umkristallisation aus THF/Ether ergibt 580 mg (1,72 mmol) gelb-orangefarbene Kristalle. Ausbeute: 86%. Analyse (ber.), C, 42,52 (42,77); H, 8,19 (7,70); N, 8,54 (8,32); Cl, 9,02 (10,54); Rh, 8,54 (8,32)%. *M* (kryoskopisch in Benzol): 334 g/mol; ber.: 336,7 g/mol.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden nach Aufnahmen von ca. 200 mg Komplex in einer Mischung aus 1 ml Tetrahydrofuran und 2 ml Diethylether und einwöchiger Lagerung bei -23°C in Form orangefarbener rhombusförmiger Plättchen erhalten.

Strukturbestimmung

Aufgrund der Luftempfindlichkeit der Verbindung wurde ein geeigneter Kristall in ein Markröhrchen aus Lindemannglas unter Argon als Schutzgas eingeschmolzen. Die für die Strukturbestimmung relevanten Daten enthält Tabelle 1.

Die Struktur wurde mit direkten Methoden zur Phasenbestimmung unter Verwendung des Programmsystems MULTAN 82 [7] gelöst. Die Berechnung der Wasserstoffpositionen erfolgte auf der Grundlage erwarteter Geometrien, mit Ausnahme der Ethylenwasserstoffatome. Diese wurden mittels Fouriersynthese lokalisiert. Die Verfeinerung aller Atomkoordinaten (Nicht-Wasserstoffatome anisotrop) führte zu einem *R*-Wert von 0,038 für alle beobachteten Reflexe.

Alle Rechnungen wurden an einem PDP11/34-Computer unter Verwendung des Enraf-Nonius SDP Programmpaketes [8] und interner Programme durchgeführt. Die resultierenden Atomkoordinaten sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 1

Kristallparameter und Details der Datengewinnung

Summenformel, Molmasse	$C_{12}H_{26}N_2ClRh$; 336.7
Kristallsystem	triklin
Gitterkonstanten	a 11,572(1)Å b 11,951(1)Å c 12,872(1)Å α 75,17(1)° β 76,24(1)° γ 61,10(1)° V 1487,4 Å ³ D_c 1,504 g cm ⁻³
Raumgruppe, Z	$P\bar{1}$; 4 (zwei symmetrieunabhängige Moleküle)
Diffraktometertyp	Enraf-Nonius CAD-4
Kristallgröße (mm)	0,45 × 0,32 × 0,30
Strahlung	Mo- K_α , λ = 0.71069 Å
μ (cm ⁻¹); $F(000)$	12,92; 696
Meßbereich	3° < 2 θ < 55°
Meßgeschwindigkeit (grad/min)	1,4–4,0
$N(hkl)$; $N(I > 3\sigma(I))$	6838; 5959
Absorptionskorrektur	DIFABS-Programm [6]
$R(\text{aniso})$ (H-Atome isotrop)	0,038

Tabelle 2

Atomkoordinaten von $RhCl(C_2H_4)(C_5H_{10}NH)_2$

Atom	Molekül A			Molekül B		
	$x(\sigma)$	$y(\sigma)$	$z(\sigma)$	$x(\sigma)$	$y(\sigma)$	$z(\sigma)$
Rh1	0.26778(3)	0.50579(3)	0.11180(3)	0.24437(3)	0.00970(3)	0.61528(2)
Cl1	0.1295(1)	0.7266(1)	0.1400(1)	0.4785(1)	-0.1148(1)	0.63675(8)
N1	0.2870(3)	0.4409(3)	0.2768(3)	0.1977(3)	0.0694(3)	0.7656(3)
N2	0.2301(4)	0.5837(4)	-0.0508(3)	0.3094(3)	-0.0452(3)	0.4597(3)
C1	0.4452(6)	0.3451(5)	0.0766(4)	0.0562(4)	0.0250(5)	0.6309(4)
C2	0.3415(7)	0.3165(5)	0.0901(4)	0.0523(4)	0.1455(5)	0.5851(4)
C11	0.1626(4)	0.4383(4)	0.3415(4)	0.2624(4)	0.1526(4)	0.7569(4)
C12	0.1779(5)	0.3835(5)	0.4609(4)	0.2372(5)	0.2040(4)	0.8611(4)
C13	0.2188(6)	0.4600(5)	0.5100(4)	0.2746(5)	0.0951(5)	0.9567(4)
C14	0.3435(5)	0.4628(5)	0.4442(4)	0.2029(5)	0.0148(5)	0.9661(4)
C15	0.3261(4)	0.5167(4)	0.3246(4)	0.2322(4)	-0.0358(4)	0.8613(3)
C21	0.0997(5)	0.5969(6)	-0.0636(4)	0.2416(5)	0.0424(4)	0.3654(4)
C22	0.0517(7)	0.6814(8)	-0.1713(5)	0.3161(6)	-0.0013(5)	0.2575(4)
C23	0.1501(7)	0.6407(7)	-0.2646(5)	0.3472(6)	-0.1401(6)	0.2578(4)
C24	0.2834(6)	0.6251(6)	-0.2514(4)	0.4167(5)	-0.2282(4)	0.3551(4)
C25	0.3288(6)	0.5414(6)	-0.1437(4)	0.3336(4)	-0.1788(4)	0.4600(4)

Diskussion der Struktur

Die aus spektroskopischen Befunden abgeleitete *trans*-Anordnung der Piperidinliganden [4,5] wird durch die Strukturanalyse bestätigt, wobei $[RhCl(C_2H_4)(C_5H_{10}NH)_2]$ im kondensierten Zustand zwei verschiedene Molekülformen ausbildet,

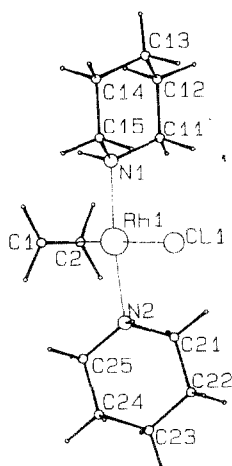


Fig. 1. Struktur der A-Form von $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_2$ mit Atomnumerierung.

von denen jeweils zwei Monomere in der Elementarzelle enthalten sind. Figur 1 zeigt Molekülform A mit Atomnumerierung *. Figur 2 gibt ein Stereobild der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle wieder. Die Darstellung in gleicher Blickrichtung läßt erkennen, daß der Hauptunterschied in der Orientierung des unteren Piperidinringes liegt.

Die Anordnung am Rhodiumatom entspricht einer verzerrt quadratisch-planaren Koordination. Das Ethenmolekül ist senkrecht und etwas asymmetrisch zur Koordinationsebene gebunden. Das Zentrum der Cl-C2-Doppelbindung liegt 0,24 Å über der C11-Rh1-N1-N2-Ebene in Molekül A und 0,096 Å unterhalb in B.

Diese unsymmetrische Ethenkoordination ist insöfern interessant, weil nach EHMO-Rechnungen diese einen möglicherweise für die o.g. Katalysereaktion relevanten nucleophilen Angriff des Amins am koordinierten Olefin erleichtern könnte [9]. Unsere Untersuchung von Lösungen des Komplexes haben bisher keine Belege für eine aus solcher Koordination resultierende chemische Inequivalenz der Ethen-C-Atome ergeben, so daß für die Festsubstanz Packungseffekte bzw. unten diskutierte intramolekulare Wechselwirkungen maßgebend sein sollten.

Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 3 und 4 angegeben. Die Bindungslängen der Ethendoppelbindungen in den Molekülen A und B liegen mit 1,361 bzw. 1,392 Å über denen einer normalen Doppelbindung. Dieses Faktum entspricht dem akzeptierten Modell einer $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Wechselwirkung zwischen Übergangsmetall und Olefin, nach dem durch Einlagerung von d -Elektronendichte in π^* -Orbitale des Liganden eine Verringerung der C-C-Bindungsordnung erfolgt [10]. Beide für die Titelverbindung gefundenen Werte liegen im Bereich derer von in der Literatur beschriebenen Ethen-Rhodium(I)-Komplexen, vgl. Tabelle 5.

Die Orientierung der Piperidinringe beider Molekülformen wird durch die Torsionswinkel C11-Rh1-N1-C11 (1) und C11-Rh1-N2-C21 (2) beschrieben.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leipoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55394, des Autors und des Zeitschriftenzitantes angefordert werden.

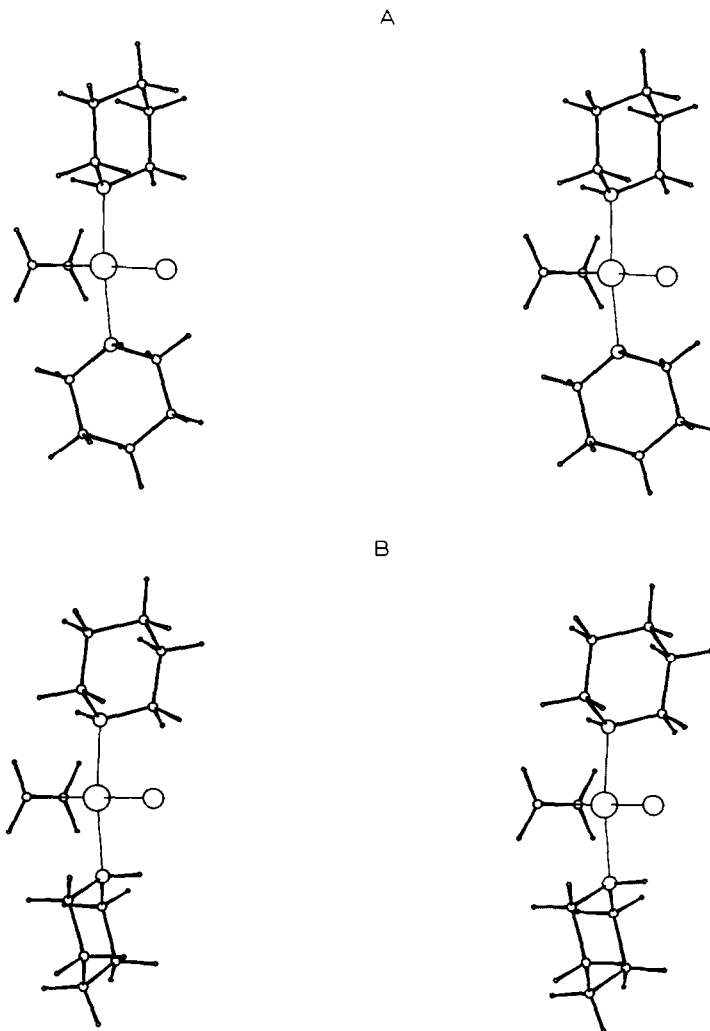


Fig. 2. Stereopaare der Formen A und B von $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_2$.

Während die Ringe N1–C15 in beiden Formen nahezu gleichartig orientiert sind (die Winkel 1 differieren nur um $8,9^\circ$), unterscheiden sich die Winkel 2 der Ringe N2–C25 um $64,4^\circ$. Die Orientierung beider Ringe ist durch intramolekulare N–H \cdots Cl Wasserstoffbrückenbindung und Packungseffekte stabilisiert. Folgende geometrische Parameter der H-Brücken wurden ermittelt: N2A–H \cdots C11A = 3,020 Å, H \cdots Cl = 2,43 Å, Cl \cdots H–N = 116° ; N2b–H \cdots C11B = 3,041 Å, H \cdots Cl = 2,51 Å, Cl \cdots H–N = 112° . Die aus sterischen Gründen gegebenen zwei Möglichkeiten zur Ausbildung von H-Brückenbindungen sind Hauptgrund für die Realisierung der Molekülformen A und B. Die verschiedenen Orientierungen der H-Bindungen zum Chloratom bedingen die Unterschiede in den Bindungswinkeln C21–N2–Rh1 und C25–N2–Rh1.

Tabelle 3

Bindungsabstände von $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_2$ (Å)

Bindung	Mol. A	Mol. B
Rh1–Cl1	2.405(1)	2.424(1)
Rh1–N1	2.085(3)	2.087(3)
Rh1–N2	2.110(3)	2.111(3)
Rh1–C1	2.074(5)	2.060(4)
Rh1–C2	2.065(5)	2.079(4)
N1–C11	1.491(5)	1.478(5)
N1–C15	1.488(5)	1.485(5)
N2–C21	1.484(6)	1.478(5)
N2–C25	1.443(6)	1.481(5)
C1–C2	1.361(8)	1.392(7)
C11–C12	1.520(6)	1.520(6)
C12–C13	1.520(7)	1.509(8)
C13–C14	1.500(7)	1.512(8)
C14–C15	1.525(5)	1.513(6)
C21–C22	1.531(7)	1.515(6)
C22–C23	1.443(8)	1.517(6)
C23–C24	1.508(8)	1.516(6)
C24–C25	1.522(7)	1.525(6)

Tabelle 4

Bindungswinkel von $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_2$ (°)

Winkel	Mol. A	Mol. B
N1–Rh1–Cl1	92.1(1)	91.7(1)
N2–Rh1–Cl1	83.7(1)	83.9(1)
C1–Rh1–Cl1	155.7(1)	151.5(2)
C2–Rh1–Cl1	165.8(2)	169.2(1)
N2–Rh1–N1	174.7(1)	173.6(1)
C1–Rh1–N1	89.0(2)	90.1(2)
C2–Rh1–N1	89.5(2)	87.6(1)
C1–Rh1–N2	96.1(2)	96.1(2)
C2–Rh1–N2	93.8(2)	95.8(1)
C2–Rh1–C1	38.4(2)	39.3(2)
C11–N1–Rh1	111.4(2)	107.3(2)
C15–N1–Rh1	113.8(2)	115.8(2)
C15–N1–C11	109.5(3)	111.3(3)
C21–N2–Rh1	110.1(3)	120.7(2)
C25–N2–Rh1	123.5(3)	113.9(2)
C25–N2–C21	111.8(4)	109.6(3)
C2–C1–Rh1	70.5(3)	71.1(3)
C1–C2–Rh1	71.1(3)	69.6(2)
C12–C11–N1	112.0(4)	113.4(3)
C13–C12–C11	111.0(4)	111.1(4)
C14–C13–C12	109.4(4)	110.2(4)
C15–C14–C13	111.3(4)	110.7(4)
C14–C15–N1	111.9(3)	112.6(3)
C22–C21–N2	112.4(4)	113.3(3)
C23–C22–C21	113.0(5)	112.0(4)
C24–C23–C22	112.2(5)	110.1(5)
C25–C24–C23	111.9(5)	110.3(4)
C24–C25–N2	113.3(4)	112.0(3)

Tabelle 5

Komplex	C=C (Å)	Rh-C ₁ (Å)	Rh-C ₂ (Å)	Lit. [11]
CpRh(C ₂ F ₄)(C ₂ H ₄)	1,358(9)		2,167(2)	(a)
CpRh(SO ₂)(C ₂ H ₄)	1,366(15)		2,155(6)	(b)
[RhCl(C ₂ H ₄) ₂] ₂	1,38(2)		2,10(1)	(c)
Rh(C ₂ H ₄) ₃ (CH ₃ CN) ₂ BF ₄	1,36(3)	2,24(2)	2,25(2)	(d)
acacRh(C ₂ H ₄) ₂	1,41(3)	2,13(2)	2,14(2)	(e)
acacRh(C ₂ F ₄)(C ₂ H ₄)	1,42(2)		2,19(1)	(e)
Cp* ⁺ Rh(PPh ₃)(C ₂ H ₄)	1,408(16)	2,096(9)	2,089(11)	(f)
RhCl(P(i-C ₃ H ₇) ₃) ₂ (C ₂ H ₄)	1,319(4)	2,116(2)	2,128(2)	(g)
RhCl(triphos)(C ₂ H ₄)	1,49(4)	2,20(2)	2,19(2)	(h)
RhCl(C ₃ H ₁₀ NH) ₂ (C ₂ H ₄)	A 1,361(8) B 1,392(7)	2,074(5) 2,060(4)	2,065(5) 2,079(4)	

Literatur

- 1 D.R. Coulson, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 429.
- 2 J.-J. Brunet, D. Neibecker und F. Niedercorn, *J. Mol. Catal.*, 49 (1989) 235.
- 3 D. Steinborn und R. Taube, *Z. Chem.* 26 (1986) 349.
- 4 D. Selent, Dissertation A. Techn. Hochsch. Merseburg, 1982.
- 5 R. Taube, D. Selent und E. Krukowka, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 6 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.*, A39 (1983) 158.
- 7 P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M.M. Woolfson, MULTAN 82, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, Universities of York, England und Louvain, Belgium, 1982.
- 8 Enraf-Nonius, Structure Determination Package, Enraf-Nonius, Delft, 1982.
- 9 O. Eisenstein und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4308.
- 10 (a) M.S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1951) C79; (b) J. Chatt und L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc. (London)*, (1953) 2939; (c) P. Heimbach und R. Traunmüller, *Chemie der Metall-Olefin-Komplexe*, Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
- 11 (a) L.J. Guggenberger und R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3779; (b) R.R. Ryan, P.G. Eller und G.J. Kubas, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 797; (c) K.A. Klandermann, *Diss. Abstr.*, 25 (1965) 6253; (d) G. Del Pietro, G. Perego und M. Cesari, *Cryst. Struct. Commun.*, 3 (1974) 15; *J. Organomet. Chem.*, 38 (1972) C43; (e) J.A. Evans und D.R. Russel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 197; (f) W. Porcio und M. Zocci, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2048; (g) C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego und A. Zaggetta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1828; (h) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzi, F. Vizza, P. Frediani und J.A. Ramirez, *Organometallics*, 9 (1990) 226.