

untersucht, betrug das Verhältnis der Signalintensitäten $1^+ : 2^+ : 3^+ = 2.81 : 7.13 : 1.00$, was auf eine entsprechende Abstufung der relativen Stabilitäten der Wirt-Kationen schließen lässt.

[22] Eine Charakterisierung von $[3 \cdot Cs]^+$ in Lösung durch 1H -NMR-Spektroskopie und Solvensextraktion gelang nicht.

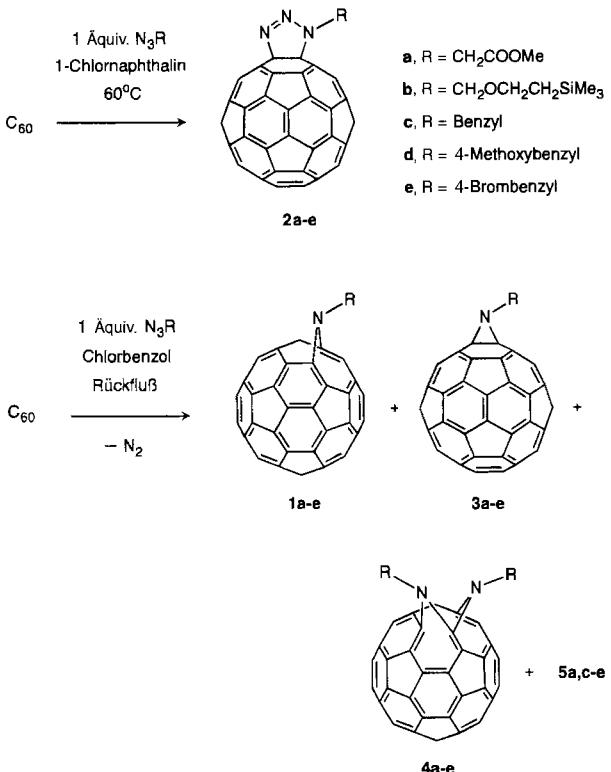
- [23] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
 [24] C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 169.
 [25] Vor kurzem berichteten Ungaro et al. über Kation-Aren-Wechselwirkungen in einem [Calix[4]arenkrone-6 · Cs] $^+$ -Komplex: R. Ungaro, A. Casnati, F. Ugozoli, A. Pochini, J.-F. Dozol, C. Hill, H. Rouquette, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1506. Obwohl die Kristallstrukturanalyse einen kurzen Abstand zwischen den Arenringen und Cs $^+$ ergab, ist der Rückschluß auf Kation-Aren-Wechselwirkungen wegen der Gegenwart vieler metallkoordinierender Sauerstoffatome wie bei den [1 · M] $^+$ -Komplexen unsicher.

Ringexpansion des Fullerengerüsts durch hoch-regioselektive Bildung von Diazafulleroiden**

Thomas Grösser, Maurizio Prato*, Vittorio Lucchini*, Andreas Hirsch* und Fred Wudl*

Untersuchungen über die Regiochemie von Mehrfachadditionen an C₆₀ gehören gegenwärtig zu den interessantesten Aufgabenstellungen in der Organischen Fullerentchemie^[1]. Der erste Schritt bei Cycloadditionen ist immer der Angriff an eine Doppelbindung, die zwei Sechsringen des Fullerengerüsts gemeinsam ist (6-6-Bindungen)^[2]. Mehrfachadditionen an diese 6-6-Bindungen weisen bereits eine signifikante Regioselektivität auf^[1]. Durch sukzessive Additionen in *e*-Positionen (oktaedrische Positionen) können z. B. hochsymmetrische Hexaaddukte synthetisiert werden^[1d–f]. Additionen von Diazoverbindungen^[3] oder Aziden^[4] an C₆₀ führen unter Verlust von N₂ aus den durch Überbrückung der 6-6-Bindungen zunächst gebildeten Pyrazolinen bzw. Triazolinen zu ringgeöffneten 5-6-Addukten (Fulleroiden). In den Fulleroiden C₆₁R₂ und C₆₀NR ist das π -Elektronensystem von C₆₀ intakt, und das Fullerengerüst enthält einen überbrückten neungliedrigen Ring^[3, 4]. Die Expansion oder das Öffnen des C₆₀-Gerüsts könnte sich als Schlüsselschritt bei der gezielten Synthese von endohedralem C₆₀-Verbindungen erweisen. In dieser Arbeit berichten wir erstmals über die Regiochemie der Addition an Fulleroide. Wir zeigen, daß Diazafulleroid mit einer weiteren Ringexpansion (drei sieben- und ein elfgliedriger Ring innerhalb des Fullerengerüsts) über einen außergewöhnlich regioselektiven Reaktionsweg entstehen. Darüber hinaus wurden erstmals intermediäre Triazoline isoliert, die zu Azafulleroiden reagieren.

Ursprünglich haben wir Azafulleroide durch Umsetzung von C₆₀ mit einer äquimolaren Menge an Azid in Chlorbenzol unter Rückfluß hergestellt^[4]. Dabei erhielten wir die Azafulleroide 1 als Hauptprodukte sowie polarere Verbindungen, die nicht wei-



ter charakterisiert wurden. Die intermediären Triazoline 2 konnten so allerdings nicht isoliert werden, da sie bei höherer Temperatur leicht N₂ verlieren. Wir haben nun festgestellt, daß durch Behandlung einer konzentrierten Lösung von C₆₀ in 1-Chlornaphthalin mit einer äquimolaren Menge an Azidoessigsäuremethylester bei 60 °C das Triazolin 2a in 62% Ausbeute gebildet wird (Tabelle 1). Erhitzen von 2a in *o*-Dichlorbenzol bei 100 °C liefert 1a (24%) als Hauptprodukt sowie C₆₀ (22%), die Verbindung 3a mit intakte 6-6-Bindung (4%) und das Bisaddukt 4a (13%) (Tabelle 1). In 4a sind zwei benachbarte geöffnete 5-6-Bindungen jeweils iminoverbrückt. Neben 4a erhielten wir ein weiteres Bisaddukt 5a in sehr geringer Menge, dessen Struktur noch nicht aufgeklärt wurde. Die Bisaddukte 4 und 5 werden auch bei der direkten Synthese der Azafulleroide aus C₆₀ erhalten. Bei den Verbindungen 4 und 5 handelt es sich um die polareren Nebenprodukte, über die wir bereits berichtet haben^[4]. Die schwarzen, mikrokristallinen Verbindungen 1–4 wurden durch Flash-Chromatographie isoliert. Sowohl 4a als auch 5a sind bei 100 °C in *o*-Dichlorbenzol stabil.

Die Azidaddition an C₆₀ scheint allgemein gültig zu sein, denn auch mit anderen Aziden, wie substituierten Benzylaziden RN₃ (R = Benzyl, 4-Methoxybenzyl, 4-Brombenzyl), werden analoge Verbindungen gebildet. Ein besonderer Fall liegt bei der Addition von Trimethylsilylethoxymethylazid (SEM₃N) an C₆₀ vor, bei der nur ein Bisaddukt, 4b, entsteht. Wird eine verdünnte Lösung von C₆₀ und ein Überschuß an SEM₃N in Chlorbenzol ca. 12 h unter Rückfluß erhitzt, werden 4b als Hauptprodukt (60% bezogen auf umgesetztes C₆₀) sowie 1b (30%) und 3b (10%) erhalten. Das ausschließliche Vorliegen dieser drei Verbindungen wird sowohl durch das 1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes als auch durch die chromatographische Trennung bewiesen. Das Bisaddukt 4b ist in siedendem Chlorbenzol nicht stabil, beim Erhitzen erhält man nach ca. 12 h quantitativ eine 7:1-Mischung aus 1b und 3b.

Die bemerkenswerte Struktur der Bisaddukte 4 wurde durch 1H -, ^{13}C -, ^{15}N - und HMQC-NMR-Methoden aufgeklärt. In den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 4 (Abb. 1, Tabelle 1) tre-

[*] Prof. Dr. A. Hirsch, T. Grösser

Institut für Organische Chemie
 Richard-Willstätter-Allee 2, D-76131 Karlsruhe
 Telefax: Int. + 721/698-305

Prof. Dr. M. Prato

Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, Trieste (Italien)

Prof. Dr. V. Lucchini

Dipartimento di Scienze Ambientali, Venezia (Italien)

Prof. Dr. F. Wudl

Institute for Polymers and Organic Solids, Santa Barbara (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) und von der Hoechst AG gefördert. M. P. dankt dem Consiglio Nazionale delle Ricerche für ein Reisetipendium und F. W. der National Science Foundation (DMR91-22536).

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der neuen Verbindungen **1a**, **2a**, **3a**, **4a, b** und **6a**.

- 1a:** $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ 4/1, 250 MHz): δ = 4.43 (s, 2H), 3.72 (s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ 4/1, 62.9 MHz): δ = 167.89, 147.96, 145.47, 145.33, 144.99, 144.94, 144.78, 144.60, 144.46, 144.35, 144.18, 143.90, 143.72, 143.51, 143.41, 143.35, 143.20, 143.12, 142.89, 141.63, 141.10, 140.81, 139.60, 138.83, 138.49, 138.13, 137.30, 137.14, 136.45, 135.57, 133.98, 52.73 (CH_2), 52.04 (CH_3); UV/Vis (Et_2O): λ_{max} [nm] = 532 (br), 432 (sh), 332, 260, 218; FD-MS: m/z : 807 (M^+).
- 2a:** $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ 4/1, 250 MHz): δ = 4.99 (s, 2H), 3.62 (s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ 4/1, 62.9 MHz): δ = 168.23, 147.79, 147.59, 146.43, 146.40, 146.25, 146.21, 146.09, 145.96, 145.63, 145.34, 144.82, 144.64, 144.52, 144.11, 143.32, 143.19, 143.05, 142.88, 142.80, 142.73, 142.37, 142.28, 142.26, 142.10, 140.98, 140.90, 140.34, 137.03, 136.45, 80.67, 52.30 (CH_2), 48.55 (CH_3); UV/Vis (Cyclohexan): λ_{max} [nm] = 687, 677, 461, 425, 315, 255, 211; FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol (NBA)): m/z : 836 ($M^+ + \text{H}$).
- 3a:** $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ 4/1, 250 MHz): δ = 4.31 (s, 2H), 3.78 (s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ 4/1, 100.6 MHz): δ = 167.85, 145.44, 145.38, 145.00, 144.84, 144.78, 144.04, 143.43, 143.32, 143.07, 142.50, 142.37, 141.11, 83.94, 52.12 (CH_2), 51.22 (CH_3); UV/Vis (Et_2O): λ_{max} [nm] = 483, 422, 410, 323, 256; FD-MS: m/z : 807 (M^+).
- 4a:** $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ 4/1, 250 MHz): δ = 5.20 (AB-q, J = 17 Hz, 1H), 4.32 (AB-q, J = 17 Hz, 1H), 3.69 (s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ 4/1, 62.9 MHz): δ = 169.81, 161.00, 147.83, 147.20, 145.82, 145.59, 145.29, 145.25, 144.95, 144.92, 144.58, 144.51, 144.39, 144.30, 144.11, 143.85, 143.70, 142.85, 142.60, 142.02, 141.89, 140.04, 139.93, 139.33, 137.60, 135.61, 134.93, 132.71, 132.53, 131.35, 52.30 (CH_2), 51.83 (CH_3); UV/Vis (Cyclohexan): λ_{max} [nm] = 702 (br), 538 (br), 456 (sh), 435 (sh), 327, 259, 212; FD-MS: m/z : 894 (M^+).
- 4b:** $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ = 5.56 (AB-q, 1H, J = 9.4 Hz), 5.41 (AB-q, 1H, J = 9.4 Hz), 4.14 (td, 1H, J = 9.5, 7.1), 3.98 (td, 1H, J = 9.5, 7.1), 1.67 (m, 2H), 0.15 (s, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 160.19 (1C), 147.45 (2C), 147.09 (2C), 145.54 (1C), 145.36 (2C), 144.96 (2C), 144.86 (2C), 144.62 (2C), 144.59 (2C), 144.21 (6C), 144.10 (1C), 144.00 (2C), 143.77 (2C), 143.59 (2C), 143.45 (2C), 142.83 (2C), 142.33 (2C), 141.81 (2C), 141.74 (2C), 140.28 (2C), 139.59 (2C), 139.42 (2C), 139.15 (2C), 138.71 (2C), 136.74 (2C), 135.36 (2C), 134.66 (2C), 132.12 (2C), 132.93 (1C), 130.54 (2C), 82.89 (NCH_2O), 66.56 (OCH_2), 18.21 (CH_2Si), -1.24 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] = 545, 430, 331, 261; FAB-MS: m/z : 1011 (M^+).
- 6a:** $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ 4/1, 250 MHz): δ = 5.19 (AB-q, J = 17 Hz, 1H), 5.08 (AB-q, J = 17.4 Hz, 1H), 4.88 (AB-q, J = 17.4 Hz, 1H), 4.53 (AB-q, J = 17 Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.71 (s, 3H); UV/Vis (Cyclohexan): λ_{max} [nm] = 694, 558 (sh), 497 (sh), 320, 253, 214; FAB-MS (NBA): m/z : 924 ($M^+ + 2\text{H}$).

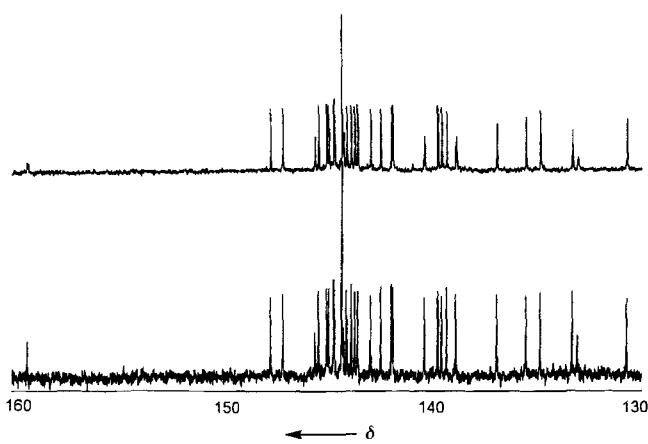


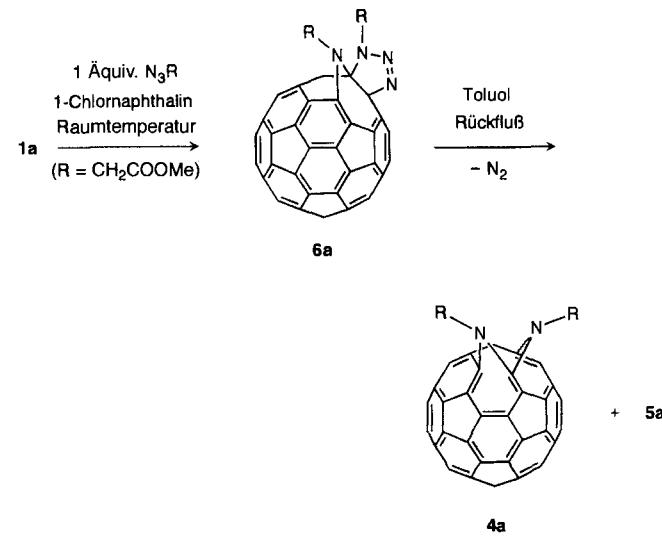
Abb. 1. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (125 MHz, CDCl_3) von $[^{15}\text{N}]4\text{b}$ (oben) und **4b** (unten).

ten charakteristische Merkmale auf: 1) Das Additionsmuster ist hochsymmetrisch, die beiden Reste R sind magnetisch äquivalent; die NCH_2 -Protonen sind diastereotop und geben gut aufgelöste AB-Quartette. 2) Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren weisen nur 32 Signale für das Fullerengerüst auf, wobei die Intensität von 28 Signalen doppelt so hoch ist (jeweils 2C) wie die der vier verbleibenden (jeweils 1C). Dies beweist die C_s -Symmetrie von **4**, wobei die Spiegelebene durch vier C-Atome von zwei 6-6-Bindungen verläuft. 3) Bei allen Verbindungen **4** tritt ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Signal bei δ = 160 (1C) auf. Die korrekte Zuordnung

dieses Signale und die eindeutige Strukturbestimmung folgen aus der Analyse der Multipletts bei δ = 160 von $[^{15}\text{N}]4\text{b}$, das aus SEMN_3 hergestellt wurde, bei dem jedes terminale Stickstoffatom zu 50 % mit ^{15}N markiert ist, so daß drei Isotopomere (mit keinem, einem oder zwei ^{15}N -Atomen) im statistischen Verhältnis (1:2:1) vorliegen. Es lassen sich drei Signale, ein Singulett bei δ = 160.19, ein Dublett bei 160.17 ($J_{\text{C},\text{N}} = 6.9$ Hz) und ein Triplet bei δ = 160.14 ($J_{\text{C},\text{N}} = 6.9$ Hz), im Verhältnis 1:2:1 nachweisen, die zwangsläufig dem an beide N-Atome von $[^{15}\text{N}]4\text{b}$ gebundenen C-Atom zugeordnet werden können. Diese Zuordnung, die auch die ausgeprägte Tieffeldverschiebung der Signale bei δ = 160 erklärt, wird durch die Verknüpfung dieses C-Atoms mit den α -Methylenprotonen über drei Bindungen bestätigt, die durch multiple HMQC-NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Das Signal bei δ = 138.7 (2C) ist bei $[^{15}\text{N}]4\text{b}$ in ein Singulett (δ = 138.71) und ein Dublett (δ = 138.69, $J_{\text{C},\text{N}} = 7.3$ Hz) im Verhältnis 1:1 aufgespalten und wird den beiden äquivalenten C_{60} -C-Atomen zugeordnet, die an jeweils ein N-Atom gebunden sind. In den Verbindungen **4** sind die Reste R äquivalent und die α -Methylenprotonen diastereotop. Die beiden Imino-Verbrückungen befinden sich an benachbarten geöffneten 5-6-Bindungen, und die N-Atome bleiben selbst bei einer schnellen Inversion Chiralitätszentren.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** weist für die diastereotopen α -Methylenprotonen ebenfalls nur ein Quartett auf (C_s -Symmetrie). Es handelt sich möglicherweise um das Isomer, in dem zwei geöffnete 5-6-Bindungen innerhalb desselben sechsgliedrigen Rings von Iminogruppen überbrückt sind. Dies wird durch die Verschiebung des Schwerpunktes der α -Methylenprotonensignale um etwa 0.7 ppm zu niedrigerem Feld gestützt. In dieser Struktur befinden sich aufgrund gehinderter Inversion die Reste R in der günstigsten Anordnung über den fünfgliedrigen Ringen, was zu einer Entschirmung führt^[3d, e].

Um weitere Informationen über diese sehr regioselektiven Bisadduktionsreaktionen ausgehend von **1** zu erhalten, haben wir eine konzentrierte Lösung von **1a** mit Azidoessigsäuremethylester bei Raumtemperatur umgesetzt. Unter diesen Bedingungen bildet sich neben geringen Mengen an **4a** und **5a** nur das Triazolin/Azafulleroid **6a** (HPLC, NMR). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6a** treten zwei Sätze von Quartetts für die diastereotopen α -Methylenprotonen und zwei Singulette für die Methylengruppen auf (Tabelle 1). Die ausschließliche Bildung von **6a** folgt daraus, daß sich **1a** wie ein gespanntes elektronenarmes Enamin verhält. Die signifikant höchsten positiven Mulliken-Partialladungen von 0.06 (AM1) weisen C-1 sowie C-6 und die



höchsten negativen von -0.07 C-2 sowie C-5 auf (Abb. 2). Niedrigere Partialladungen treten an C-8 (0.03) und C-10 (-0.02) auf. Alle anderen C-Atome des Fullerengerüsts tragen Partialladungen von 0.00 ± 0.01 . Das am stärksten negativ polarisierte Stickstoffatom des Azids (AM1) ist das R-substituierte (Abb. 2). Ein kinetisch kontrollierter Angriff des Azids an **1a** führt daher stark bevorzugt zu **6a**. Bereits bei Raumtemperatur lagert sich **6a** langsam in **4a** und **5a** im Verhältnis 6:1 um.

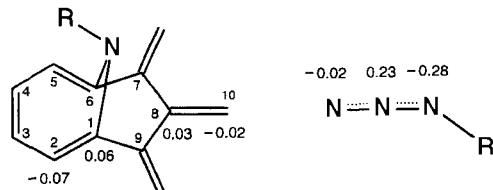


Abb. 2. Mulliken-Partialladungen (AM1) im Bereich der Iminoverbrückung von **1a** und in N_3R ($\text{R} = \text{CH}_2\text{COOMe}$).

Gegenwärtig untersuchen wir Möglichkeiten zur weiteren Ringexpansion von Fullerenen durch die regioselektive Synthese von Tri- und Tetraazafulleroiden. Größere Löcher im C_{60} -Gerüst könnten als Fenster für das Eindringen von Edelgasatomen dienen, ohne daß destruktive Reaktionsbedingungen bei hohen Temperaturen erforderlich wären^[5].

Experimentelles

2a: Eine Lösung von C_{60} (500 mg, 0.694 mmol) und Azidoessigsäuremethylester (80 mg, 0.695 mmol) wird in 1-Chlornaphthalin (15 mL) ca. 12 h bei 60°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird dann durch Flash-Chromatographie (SiO_2 , Toluol) aufgearbeitet, wobei C_{60} (270 mg, 0.375 mmol), Spuren an **1a** und **3a** sowie **2a** (165 mg, 0.198 mmol, 62% bezogen auf umgesetztes C_{60}) erhalten werden.

Thermolyse von **2a**: Eine Lösung von **2a** (200 mg, 0.239 mmol) wird in *o*-Dichlorbenzol (15 mL) bei 100°C 25 min gerührt. Die Reaktionsmischung wird Flash-chromatographisch (SiO_2 , Toluol) aufgearbeitet, wobei C_{60} (38 mg, 22%), **1a** (53 mg, 24%), **3a** (8 mg, 4%), **4a** + **5a** (32 mg, 15%) sowie höhere Addukte (12 mg) erhalten werden.

1a: Eine Lösung von C_{60} (516 mg, 0.7166 mmol) und Azidoessigsäuremethylester (1.5 Äquiv., 123.6 mg, 1.075 mmol) wird in 1-Chlornaphthalin (15 mL) ca. 12 h bei 60°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird dann mit Toluol auf 400 mL verdünnt und 25 min unter Rückfluß erhitzt. Die Flash-chromatographische Aufarbeitung (SiO_2 , Toluol) liefert C_{60} (378.2 mg), **3a**, **1a** (92.2 mg, 59.7%, bezogen auf umgesetztes C_{60}) sowie **4a** + **5a**.

6a: Eine Lösung von **1a** (100 mg, 0.124 mmol) und Azidoessigsäuremethylester (14.5 mg, 0.126 mmol) wird 3 d in 1-Chlornaphthalin (6 mL) bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird durch Flash-Chromatographie (SiO_2 , Toluol) aufgearbeitet, wobei zunächst **1a**, **4a** und **5a** erhalten werden. **6a** (17.2 mg, 15%) wird anschließend mit Toluol/Ethylacetat (9/1) eluiert.

Eingegangen am 20. Januar 1995 [Z 7648]

Stichworte: Azide · Fullerene · Stickstoffverbindungen

[1] a) J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, U. Bunz, R. Nunlist, G. E. Ball, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7954; b) A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 437; c) C. C. Henderson, R. A. Assink, P. A. Cahill, *ibid.* **1994**, *106*, 803 bzw. **1994**, *33*, 786; d) A. Hirsch, I. Lamparth, T. Grösser, H. R. Karfunkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9385; e) L. Isaacs, R. F. Haldimann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2434; f) B. Kräutler, J. Mayollo, *ibid.* **1995**, *107*, 66 bzw. **1995**, *34*, 87.

[2] A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, New York, **1994**.

[3] a) T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *Science* **1991**, *254*, 1186; b) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157; c) T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7301; d) M. Prato, V. Lucchini, M. Maggini, E. Stimpfli, G. Scorrano, M. Eiermann, T. Suzuki, F. Wudl, *ibid.* **1993**, *115*, 8479; e) F. Diederich, L. Isaacs, D. Philip, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *243*.

[4] M. Prato, Q. Li, F. Wudl, V. Lucchini, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1148.

[5] a) M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski, D. I. Freedberg, F. A. L. Anet, *Science* **1994**, *367*, 256; b) M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski, M. L. Gross, D. E. Giblin, R. J. Poreda, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2193.

Erste Cluster mit im Festkörper Y-förmig dreifach koordinierten Rh^{I} -Atomen: [$\text{M}^1\text{M}^2\{\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\}(\text{CO})_8\text{Rh}(\text{PPh}_3)$] ($\text{M}^1, \text{M}^2 = \text{Mn, Re}$)

Hans-Günther Beckers, Ulrich Flörke und Hans-Jürgen Haupt*

Bei der homogenkatalytischen Hydrierung von Alkenen werden nach kinetischen Untersuchungen von Halpern et al.^[1] aus dem Wilkinson-Katalysator [$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$] dissoziativ Komplexfragmente mit dreifach koordinierten Rh^{I} -Atomen gebildet. Entsprechende Spezies in Lösung sollten auch beim thermischen Zerfall (-70°C) von Komplexen [$\text{RhH}(\text{N}_2)_2\text{PR}_3$] mit sterisch anspruchsvollen Phosphanliganden ($\text{R} = \text{Bu, Cyclohexyl (Cy)}$) durch Freisetzung von $\text{N}_{2(g)}$ entstehen^[2]. Demgegenüber ist im Festkörper für ein d^8 -Rhodium(I)-Zentralatom die Koordinationszahl 3 ungewöhnlich und wurde nur für das diamagnetische, rote Komplex-Kation $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$ in Salzen mit unterschiedlichen Anionen (ClO_4^- , [*nido*-7-(1-closo-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11})$ -7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$) beschrieben^[3, 4]. Nach den röntgenographisch erhaltenen Strukturdaten sind die drei kovalenten Rh-P-Bindungen T-förmig angeordnet. Im Falle des Perchloratsalzes wird diese Grundzustandsgeometrie durch anziehende $\text{Rh} \cdots \text{H}$ -Wechselwirkungen unter Abschwächung der Lewis-Säure-Eigenschaft des Zentralatoms stabilisiert^[3, 5]. Darüber hinaus wurde die Starrheit des Kations in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln ^{31}P -DNMR-spektroskopisch nachgewiesen^[6]. Nach Daten von Spin-Kopplungen zwischen ^{103}Rh und ^{31}P aus temperaturabhängigen Messungen findet ein intramolekularer Austausch der Phosphanliganden statt. Dieser dürfte in Übereinstimmung mit MO-Rechnungen über einen Y-förmigen Übergangszustand (C_{3v}) verlaufen^[7, 8]. Statt durch sterisch anspruchsvolle Liganden streben wir die dreifache Koordination durch den Einbau eines ligandenstabilisierten Rh^{I} -Zentrums in ein mesomeriefähiges Bindungssystem an. Im Hinblick auf unsere Arbeiten zu π -Bindungseigenschaften von *cyclo*- M_3 - und *tetrahedro*- M_4 -Clustern bot sich hierfür eine Verknüpfung von geeigneten anionischen phosphidoverbrückten Zweikernkomplexen mit Rhodium(I)-Komplex-Kationen durch eine sogenannte Redoxkondensation an^[5, 7, 8].

Die Titelverbindungen **3** und **4** wurden gemäß Schema 1 aus hydridophosphidoverbrückten Zweikernkomplexen von Metallen der siebten Nebengruppe^[9, 10, 12] in einem dreistufigen Syntheseweg – 1) Deprotonierung mit einer nichtnucleophilen Base, 2) „Redoxkondensation“ und 3) selektive oxidative Entfernung eines Rh-gebundenen CO-Liganden – gebildet. In einer etwas modifizierten präparativen Vorgehensweise wurde der analoge Mn_2Rh -Cluster **5** erhalten^[12]. Beim Wechsel von Rh^{I} zu Ir^{I} liefert der Reaktionsschritt 3) keine den Titelverbindungen entsprechenden Cluster. Die Molekülstrukturen der beiden Vorstufen [$\text{M}^1\text{M}^2\{\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\}(\text{CO})_8\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$], des *cyclo*- Re_2Rh -Clusters ($\text{M}^1 = \text{M}^2 = \text{Re}$) und **2** ($\text{M}^1 = \text{Mn}$, $\text{M}^2 = \text{Re}$), sind durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen gesichert^[8, 12]. Sie unterscheiden sich dadurch, daß sich eine der im Re_2Rh -Cluster terminalen CO-Gruppen am Rh^{I} -Atom in **2** in einer halbverbrückenden Anordnung in Richtung auf das Manganatom befindet.

Die Molekülstrukturen von **3**–**5** wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen vollständig bestimmt^[13] (Abb. 1).

[*] Prof. Dr. H.-J. Haupt, Dipl.-Chem. H.-G. Beckers, Dr. U. Flörke
Anorganische und Analytische Chemie der Universität – Gesamthochschule
Warburger Straße 100, D-33098 Paderborn
Telefax: Int. + 5251/603-423