

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 Fullerergerüsts 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.

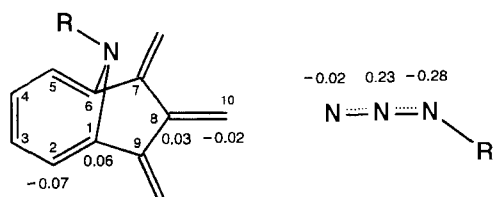


Abb. 2. Mulliken-Partialladungen (AM1) im Bereich der Iminoverbrückung von **1a** und in N_3R ($R = CH_2COOMe$).

Gegenwärtig untersuchen wir Möglichkeiten zur weiteren Ringexpansion von Fullerenen durch die regioselective 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 $60^\circ C$ 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 $100^\circ C$ 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 $60^\circ C$ 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 **C₆₀** (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 [Z7648]

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. Maynollo, *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. Stimpfl, G. Scorrano, M. Eiermann, T. Suzuki, F. Wudl, *ibid.* **1993**, *115*, 8479; e) F. Diederich, L. Isaacs, D. Philip, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 2434; f) 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. Pore-da, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2193.

Erste Cluster mit im Festkörper Y-förmig dreifach koordinierten Rh^I -Atomen: $[M^1M^2\{\mu-P(C_6H_{11})_2\}(CO)_8Rh(PPh_3)]$ $(M^1, M^2 = Mn, Re)$

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 $[RhCl(PPh_3)_3]$ dissoziativ Komplexfragmente mit dreifach koordinierten Rh^I -Atomen gebildet. Entsprechende Spezies in Lösung sollten auch beim thermischen Zerfall ($-70^\circ C$) von Komplexen $[RhH(N_2)_2](PR_3)_3$ mit sterisch anspruchsvollen Phosphanliganden ($R = Bu$, Cyclohexyl (Cy)) durch Freisetzung von $N_{2(g)}$ 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 $[Rh(PPh_3)_3]^+$ in Salzen mit unterschiedlichen Anionen (ClO_4^- , $[nido-7-(1-closo-1,2-C_2B_{10}H_{11})-7,8-C_2B_9H_{11}]^-$ 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 $Rh \cdots H$ -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 $[M^1M^2(\mu-PCy_2)(CO)_8Rh(CO)_2(PPh_3)]$, des *cyclo*- Re_2Rh -Clusters ($M^1 = M^2 = Re$) und **2** ($M^1 = Mn$, $M^2 = Re$), 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

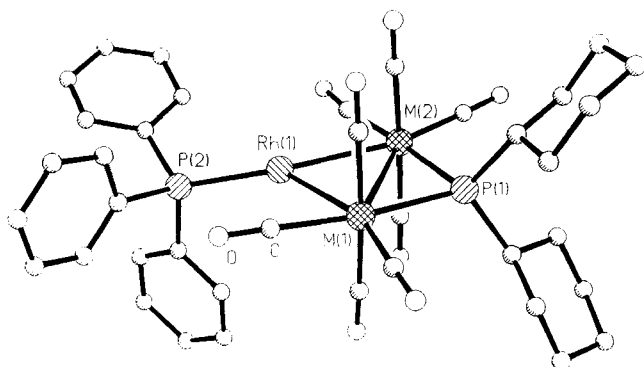
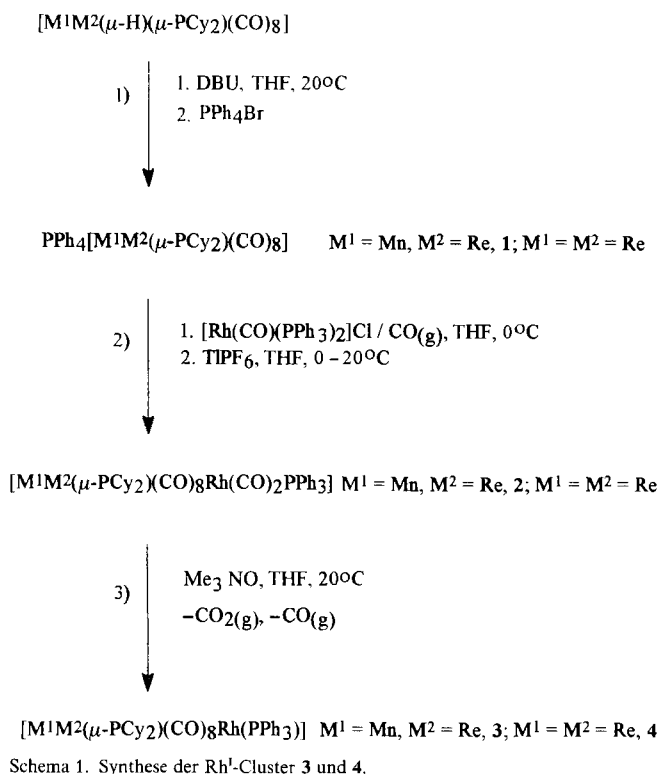


Abb. 1. Molekülstruktur von 3 ($M^1 = M^2 = Mn, Re$), 4 ($M^1 = M^2 = Re$) und 5 ($M^1 = M^2 = Mn$). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 3: $M1-M2$ 3.164(1), $M1-Rh$ 2.785(1), $M2-Rh$ 2.760(1), $M1-P1$ 2.375(2), $M2-P1$ 2.391(2); $M1-Rh-M2$ 69.59(2), $M1-Rh-P2$ 135.42(5), $M2-Rh-P2$ 153.65°, $Rh-M1-M2$ 54.83(2), $Rh-M2-M1$ 55.58(2), $M1-P1-M2$ 83.20(6); für 4: $Re1-Re2$ 3.199(1), $Re1-Rh$ 2.834(1), $Re2-Rh$ 2.819(1), $Re1-P1$ 2.435(2), $Re2-P1$ 2.443(2); $Re1-Rh-Re2$ 68.93(3), $Re1-Rh-P2$ 151.65(5), $Re2-Rh-P2$ 136.20(5), $Rh-Re1-Re2$ 55.32(2), $Rh-Re2-Re1$ 55.75(2), $Re1-P1-Re2$ 81.96(6); für 5: $Mn1-Mn2$ 3.060(2), $Mn1-Rh$ 2.727(1), $Mn2-Rh$ 2.689(1), $Mn1-P1$ 2.301(2), $Mn2-P1$ 2.310(2); $Mn1-Rh-Mn2$ 68.80(3), $Mn1-Rh-P2$ 135.88(5), $Mn2-Rh-P2$ 153.96(5), $Rh-Mn1-Mn2$ 55.02(3), $Rh-Mn2-Mn1$ 56.17(3), $Mn1-P1-Mn2$ 83.17(6).

Re_2Rh - und 5 einen Mn_2Rh -Dreiring. Das Rh^I -Atom koordiniert beide Metallatome der siebten Nebengruppe mit einem spitzen Bindungswinkel (69.59(2)° in 3, 68.93(3)° in 4 und 68.80(3)° in 5) und das Phosphoratom im PPh_3 -Liganden mit unterschiedlich großen, stumpfen Bindungswinkeln ($P(2)-Rh-M(1)$ 135.4(1), $P(2)-Rh-M(2)$ 153.7(1)° in 3; 136.2(1), 151.7(1)° in 4; 135.9(1), 154.0(1)° in 5). Solche unterschiedlichen Bindungswinkel liegen auch in den Vorstufen mit pentakoordinierten Rh^I -Atomen vor^[8, 12] und sind damit unabhängig von der Koordinationszahl. Demnach ist das Rh^I -Atom in den drei strukturanalogen *cyclo*- M_3 -Clustern jeweils verzerrt Y-förmig und nahezu planar koordiniert, wobei der kleinere der beiden

exocyclischen Bindungswinkel stets an der längeren Rh -Übergangsmetall-Bindung vorliegt. Diese Differenzierung führt zu einer quasi-*trans*-Stellung der $Rh-P$ -Bindung zur jeweils kürzeren $Rh-M$ -Bindung in 4 und 5 (ein thermodynamischer *trans*-Effekt). Die damit einhergehenden signifikanten Bindungsverkürzungen für die $Rh-M$ -Bindung sind 0.025(1) Å in 3, 0.015(1) Å in 4 und 0.038(1) Å in 5. Da die Verbindungen 3–5 an beiden $Rh-M$ -Bindungen keine ungewöhnlichen Abstände zwischen benachbarten Liganden aufweisen und in unterschiedlichen Kristallsystemen kristallisieren, wird die Y-förmige Koordinationsgeometrie am Rh^I -Atom weder durch abstoßende Wechselwirkungen benachbarter Liganden noch durch Packungseffekte geprägt. Sowohl die jetzt erstmals erhaltene Y- als auch die früher beschriebene T-Koordinationsgeometrie (im Idealfall C_{2v}) am Rh^I -Atom ermöglicht gegenüber der idealen D_{3h} -Geometrie eines $[Rh^IL_3]$ -Komplexes die Aufhebung der Entartung des mit zwei Valenzelektronen besetzten e' -Orbitalsatzes. Dies erklärt den Diamagnetismus der Verbindungen 3–5. Wie das P-Atom der Dicyclohexylphosphido-Brückengruppe ist auch das Y-förmig koordinierte Rh^I -Atom Bestandteil eines kantenverbrückten Koordinationsdioktaeders der beiden Übergangsmetallatome. Dieses weist im Hinblick auf Verzerrungen der Koordinationsgeometrie keine Besonderheiten im Vergleich zu den Strukturen ähnlicher heteronuclearer *cyclo*- M_3 -Cluster auf^[7, 8, 10]. Hieraus läßt sich ableiten, daß das Molekülfragment $[M^1M^2(\mu-PCy_2)(CO)_8]$ (M^1-M^2 , d^7-d^7) im *cyclo*- M_3 -Cluster die kovalenten Bindungen zum Rh^I -Atom sowohl über zentrierte als auch über kantenverbindende Grenzorbitale bildet, wie dies bereits durch MO-Rechnungen an verwandten Komplexen nahegelegt wird^[14]. Wird das Fragment als anionischer Zwei-Elektronen-Donorligand betrachtet, hat das Rh^I -Atom (d^8) mit dem PPh_3 -Ligand gleicher Donorelektronenzahl formal nur 12 Valenzelektronen im Unterschied zu den üblichen 14 und 16 Valenzelektronen in bisher bekannten Verbindungen. Dieser offensichtliche Elektronenmangel am Rh -Atom wird durch π -Elektronen-Delokalisation entlang beider $Rh-M$ -Bindungen abgebaut. Deshalb sind diese kürzer als entsprechende kovalente Einfachbindungen. Dies zeigen die folgenden Vergleiche, die zum einen die Verkürzung der $Rh-M$ -Bindungen in 3–5 gegenüber σ -Bindungen und zum anderen eine Aufweitung gegenüber π -Bindungen in anderen ähnlichen Verbindungen dokumentieren. So beträgt in 4 der $Re-Rh$ -Abstand 2.827(1) Å (Mittelwert), während $[(PCy_2)_2ReH(\mu-PCy_2)_2Rh(1,5-cod)][BF_4]$ (*cod* = Cyclooctadien) mit diphosphidoverbrückten Metall-Zentren einen $Re-Rh$ -Abstand von 2.9361(8) Å^[15] für eine σ -Bindung aufweist. In der hydridosulfidoverbrückten Verbindung $[RhRe(CO)_3(\mu-H)(\mu-Se)(dppm)_2]$ (*dppm* = Bis(diphenylphosphino)methan) beträgt die $Re-Rh$ - σ -Bindungslänge 2.9697(8) Å^[16]. Die $Re-Rh-\pi$ -Bindung in $[Re_2Rh(\mu-CO)_2(\mu-PCy_2)(CO)_6(PPh_3)_2]$ ist zum Vergleich 2.681(1) Å lang^[8]. Ebenso ist die $Mn-Rh$ -Bindung in 5 mit 2.708(1) Å (Mittelwert) kürzer als die $Mn-Rh-\sigma$ -Bindung in $[MnRh(CO)_4(dppm)_2]$ (2.843(1) Å)^[17] und länger als die $Mn-Rh-\pi$ -Bindung in $[ReMnRh(\mu-CO)_2(\mu-PCy_2)(CO)_6(PPh_3)_2]$ (2.585(2) Å)^[12]. Die gemessenen $Rh-M$ -Bindungslängen der Titelverbindungen liegen damit im Bereich einer Bindungsordnung von 1.5, was einer π -Elektronen-Delokalisation im M^1-Rh-M^2 -Ring entspricht. Zweifelsfrei geht dieser Effekt auf Kosten der M^1-M^2 -Bindungsstärke, so daß die M^1-M^2 -Bindungen in 3, 4 und 5 im Vergleich zu entsprechenden Bindungen in Verbindungen des Typs $[M^1M^2(\mu-H)(\mu-PCy_2)(CO)_8]$ länger sind^[9]. Ähnliche Befunde liegen für das Quecksilberatom in der *cyclo*- M_3 -Verbindung $[ReMo(\eta^5-C_5H_5)(\mu-PCy_2)(CO)_6HgW(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]$ vor^[10].

Da das Rhodium(I)-Atom in 3–5 ein oder zwei freie Koordinationsplätze für Zwei-Elektronen-Donoren aufweist, interes-

sierten wir uns auch für die homogenkatalytische Eigenschaft dieser Verbindungen. Versuche zur homogenkatalytischen Hydrierung mit **4** oder **5** als Katalysator in Dioxan waren jedoch erfolglos (10 bar H₂, 1-Hexen, 100 °C, 12 h); hierbei wurde jeweils nur eine Metallabscheidung festgestellt. Die für die Katalysezyklen mit Rh^I-Komplexen bei Hydrierungen typischen Übergänge zwischen 16 und 18 Valenzelektronen sind demzufolge wegen einer zu hohen Aktivierungsbarriere mit den Titelverbindungen nicht zu erreichen. Das dreifach koordinierte Rh^I-Atom scheint also nur dann homogenkatalytisch aktiv zu sein, wenn seine Lewis-Säure-Eigenschaft nicht besonders stark ausgeprägt ist. Diese Argumentation wird gestützt durch unsere Beobachtungen, daß die ähnlichen *cyclo*-M₃-Cluster [M¹M²(μ-PCy₂)Rh(μ-CO)₂(PPh₃)(CO)₈] (M¹, M² = Mn, Re) mit (4 + 2)-fach koordiniertem Rh^I-Atom unter analogen Reaktionsbedingungen (THF, 3 bar H₂, 3 bar CO, 60 °C, 1-Hexen) katalytisch aktiv sind^[12]. Beispielsweise wurden mit der Mn₂/Rh-Verbindung in einer Oxoreaktion TON-Werte von ca. 100 h⁻¹ erzielt^[12]. Dies konnte bislang mit keinem löslichen heteronuclearen Rh-M-Cluster als Katalysator auch nur annähernd erreicht werden^[18, 19]. Das Rh^I-Atom weist in den genannten *cyclo*-M₃-Clustern eine selten beobachtete (4 + 2)-Koordinationsart auf^[8]. Bei in Clustern gebundenen Rh^I-Komplexfragmenten ist demnach für das Wechselspiel zwischen 16- und 18-Valenzelektronen-Spezies im Katalysezyklus und die katalytische Wirksamkeit nicht die dreifache Koordination des Rh^I-Atoms, sondern die Art der Liganden und die Symmetrie ihrer Anordnung entscheidend. Solche Überlegungen sind für die Entwicklung neuer Rh^I-Katalysatoren von Bedeutung.

Experimentelles

FT-IR-Spektren (Nicolet P510) der neuen Verbindungen wurden, soweit nicht anders angegeben, von CH₂Cl₂-Lösungen im Bereich von 2200 bis 1600 cm⁻¹ für ν(CO)-Absorptionsbanden aufgenommen. ³¹P-NMR-Spektren (Bruker AMX 300) wurden mit 85proz. H₃PO₄ als externem Standard in CDCl₃ gemessen. Es wurden zweifach destillierte, wasserfreie und unter Argon aufbewahrte Lösungsmittel verwendet. Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt.

1: In 20 mL THF wurden 663 mg (1 mmol) [MnRe(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₈] (**9**) mit 300 mL (2 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) bei 20 °C in 4 h deprotoniert. Zur Produktabtrennung wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in C₂H₅OH (10 mL) gelöst und der Lösung 545 mg (1.3 mmol) PPh₄Br zugesetzt. **1** wurde durch Zugabe von sauerstofffreiem Wasser (50 mL) abgeschieden, abfiltriert und mit 3 × 15 mL Wasser sowie mit 3 × 15 mL *n*-Hexan gewaschen. Ausbeute 940 mg (94%) luftstabil, gelbes Komplexsalz.

2: In CO-gesättigtem THF wurden äquimolare Stoffmengen an **1** (100 mg, 0.1 mmol) und [Rh(CO)(PPh₃)₃]Cl (69 mg, 0.1 mmol) bei 0 °C gelöst und TlPF₆ (419 mg, 1.2 mmol) als Halogenfänger zugefügt. Die sich sofort tiefrot färbende Reaktionslösung wurde in einem schwachen CO₁₆-Strom in 2 h auf 20 °C erwärmt. Zur Produktabtrennung wurde das THF entfernt, der feste Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst, die Lösung durch Celite filtriert und die Komponenten mit CH₂Cl₂/*n*-Hexan (1/3) dickschichtchromatographisch getrennt. Ausbeute 74 mg (69%) roter Feststoff.

3: In THF (15 mL) wurde **2** (108 mg, 0.1 mmol) bei 0 °C mit Me₃NO (8.3 mg, 0.11 mmol) versetzt und die Reaktionsmischung dann in 2 h auf 20 °C erwärmt, wobei sich die Farbe der Lösung von rot nach gelb änderte. Zur Produktabtrennung wurde das THF entfernt, der feste Rückstand in wenig Aceton gelöst, die Lösung durch basisches Al₂O₃ filtriert und das Produkt mit CH₂Cl₂/*n*-Hexan (1/5) chromatographisch abgetrennt und kristallisiert. Ausbeute 83 mg (80%) gelbes Produkt.

4: Analog der Vorschrift für **1** wurde aus [Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₈] (**10**) (794 mg, 1 mmol), DBU (450 mL, 3 mmol) und PPh₄Br (545 mg, 1.3 mmol) PPh₄[Re₂(μ-PCy₂)(CO)₈] (1008 mg, 95%) hergestellt. Aus diesem Salz (113 mg, 0.1 mmol) und [Rh(CO)(PPh₃)₃]Cl (**11**) (69 mg, 0.1 mmol) wurde analog der Arbeitsvorschrift für **2** der Komplex [Re(μ-PCy₂)(CO)₈Rh(CO)₂(PPh₃)] (**8**) erhalten, der (118 mg, 0.1 mmol) mit Me₃NO (8.3 mg, 0.1 mmol) entsprechend der Vorschrift für **3** zum hellgelben Produkt **4** umgesetzt wurde (99 mg, 85%).

Die Verbindungen **1–4** und PPh₄[Re₂(μ-PCy₂)(CO)₈] gaben bei Verbrennungsanalysen (Automat PE 240) korrekte C,H-Analysen. IR (CH₂COCH₃): **1**: ν(CO) = 2039 m, 1971 s, 1936 vs, 1905 s, 1888 s; 1871 s cm⁻¹; **2**: ν(CO) = 2079 w, 2035 m, 2015 s, 1998 vs, 1946 s, 1898 m (br.) cm⁻¹; **3**: ν(CO) = 2013 s, 1973 vs, 1944 s, 1921 s cm⁻¹; PPh₄[Re₂(μ-PCy₂)(CO)₈]: ν(CO) = 2042 m, 1988 m, 1936 vs, 1911 m, 1888 s, 1873 s cm⁻¹; **4**: ν(CO) = 2033 s, 1977 vs, 1950 s, 1921 s cm⁻¹; UV-

Vis (Perkin-Elmer-Lambda-15, CH₂Cl₂): **3**: λ_{max}(ε) = 338 (817), 392 nm (359 m² mol⁻¹); **4**: λ_{max}(ε) = 323 (773), 359 (522 m² mol⁻¹); ³¹P-NMR (CDCl₃): **1**: δ = 156.7 (s, μ-P), 23.7 (s, PPh₄); **2**: δ = 215.1 (s, μ-P), 35.1 (d, ¹J(P,Rh) = 147 Hz); **3**: δ = 177.9 (s, μ-P), 18.5 (d, ¹J(P,Rh) = 322 Hz); PPh₄[Re₂(μ-PCy₂)(CO)₈]: δ = 101.4 (s, μ-P), 23.7 (s, PPh₄); **4**: δ = 124.5 (s, μ-P), 21.1 (d, ¹J(P,Rh) = 352 Hz).

Eingegangen am 28. Januar 1995 [Z 7671]

Stichworte: Cluster · Katalyse · Koordination · Rhodiumverbindungen

- [1] H. Aria, J. Halpern, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1571–1573; P. Meakin, J. P. Jesson, C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3240–3242.
- [2] T. Yoshida, T. Okano, S. Otsuka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 855–856.
- [3] Y. W. Yared, S. L. Miles, R. Bau, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7076–7078.
- [4] C. B. Knobler, T. B. Marder, E. A. Mizusawa, R. G. Teller, J. A. Long, P. E. Behnken, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2990–3004.
- [5] H.-J. Haupt, P. Balsaa, U. Flörke, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 280–281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 263–264; H.-J. Haupt, U. Flörke, H. Schnieder, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, 47, 2531–2535, 2304–2307.
- [6] A. R. Siedle, R. A. Newmark, R. D. Howells, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2473–2478.
- [7] H.-J. Haupt, C. Heinekamp, U. Flörke, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2955–2963; *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2191–2195.
- [8] H.-J. Haupt, U. Flörke, H.-G. Beckers, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3481–3486.
- [9] U. Flörke, H.-G. Beckers, H.-J. Haupt, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [10] A. Merla, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 62, 994–1005.
- [11] J. R. Shapley, R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 2816–2817.
- [12] H.-G. Beckers, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Paderborn, **1995**.
- [13] Kristallstrukturanalyse von **3**: Orangeroter Kristall, 0.39 × 0.44 × 0.50 mm, monoklin, Raumgruppe *P*₂/n, *a* = 11.122(3), *b* = 12.929(3), *c* = 28.761(8) Å, *β* = 99.69(2)°, *V* = 4077(2) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber} = 1.674 g cm⁻³, μ = 3.79 mm⁻¹, 3 ≤ 2θ ≤ 55°, MoKα-Strahlung, λ = 0.71073 Å, ω/2θ-Scan, 298 K, 9508 gemessene Reflexe, 9333 unabhängige, davon 6637 mit *F* > 4σ(*F*), empirische Absorptionskorrektur mit ψ-Scans, min./max. Transmission 0.680/0.956, Strukturlösung mit Direkten und konventionellen Fourier-Methoden, Volle-Matrix-Kleinste-Quadrate-Verfeinerung basierend auf *F*² und 458 Parametern, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Lagen (riding model) einbezogen, Re und Mn sind fehlgeordnet über die Metallpositionen M1: 0.46 Re, 0.54 Mn und M2: 0.54 Re, 0.46 Mn, eine Cyclohexylgruppe ist fehlgeordnet über zwei Lagen mit jeweiligem Besetzungsfaktor 0.5, *R*(*F*) = 0.053, *wR*(*F*²) = 0.166. – Kristallstrukturanalyse von **4**: 0.5(CH₃)₂CO: Gelber Kristall, 0.35 × 0.43 × 0.52 mm, triklin, Raumgruppe *P*₁, *a* = 10.438(4), *b* = 14.385(5), *c* = 14.619(5) Å, α = 107.01(2), β = 90.22(2), γ = 97.23(2)°, *V* = 2080(1) Å³, *Z* = 2, ρ_{ber} = 1.896 g cm⁻³, μ = 6.39 mm⁻¹, Datensammlung wie für **3**, 9954 gemessene Reflexe, 9585 unabhängige, davon 7698 mit *F* > 4σ(*F*), Korrekturen wie oben, min./max. Transmission 0.666/0.896, Strukturlösung und Verfeinerung wie oben, 488 Parameter, *R*(*F*) = 0.047, *wR*(*F*²) = 0.124. – Kristallstrukturanalyse von **5**: Gelber Kristall, 0.20 × 0.33 × 0.45 mm, monoklin, Raumgruppe *P*₂/n, *a* = 11.023(2), *b* = 12.918(4), *c* = 28.534(7) Å, β = 99.70(2)°, *V* = 4005(2) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber} = 1.487 g cm⁻³, μ = 1.156 mm⁻¹, Datensammlung wie für **3**, 9387 gemessene Reflexe, 9212 unabhängige, davon 5063 mit *F* > 4σ(*F*), Korrekturen wie oben, min./max. Transmission 0.743/0.867, Strukturlösung und Verfeinerung wie oben, 471 Parameter, eine Carbonyl- und eine Cyclohexylgruppe sind fehlgeordnet über zwei Lagen mit jeweiligem Besetzungsfaktor 0.5, *R*(*F*) = 0.061, *wR*(*F*²) = 0.173. – Verwendete Programme: SHELXTL-Plus [20], SHELXL-93 [21]. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401484 (**3**), CSD-401485 (**4**) und CSD-401486 (**5**) angefordert werden.
- [14] T. A. Albright, S.-K. Kang, A. M. Arif, A. M. Bord, R. J. Jones, J. K. Leland, S. T. Schwab, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1246–1253.
- [15] R. T. Baker, J. C. Calabrese, T. E. Glassman, *Organometallics* **1988**, 7, 1889–1891.
- [16] D. M. Antonelli, M. Cowie, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3339–3345.
- [17] D. M. Antonelli, M. Cowie, *Organometallics* **1990**, 9, 1818–1826.
- [18] J. S. Bradley, *Clusters and Colloids – From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**, S. 523–524.
- [19] R. D. Adams, *The Chemistry of Metal Cluster Complexes* (Hrsg.: D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams), VCH, Weinheim, **1990**, S. 121–165.
- [20] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI, USA, **1991**.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1993**.