



Untersuchung besonders bedeutsam ist, das isoelektronische  $[\text{Mn}_5(\mu_5\text{-In})(\text{CO})_{20}]^{2-}$ -Ion genannt.<sup>[14e]</sup>

Im Anion **3** und bei den beiden kristallographisch voneinander unabhängigen Molekülen **4a** und **4b** wird der Ring aus fünf oktaedrischen  $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Einheiten mit einer lokalen idealen  $C_{2v}$ -Symmetrie aufgebaut. Deren relative Konformationen können beginnend bei Re1-Re2 als *e/s/s/s/e* (*e* = ekliptisch, *s* = gestaffelt) beschrieben werden, wobei die ekliptischen Re-H-Re-Wechselwirkungen länger sind als die gestaffelten (siehe Abb. 1, 2).

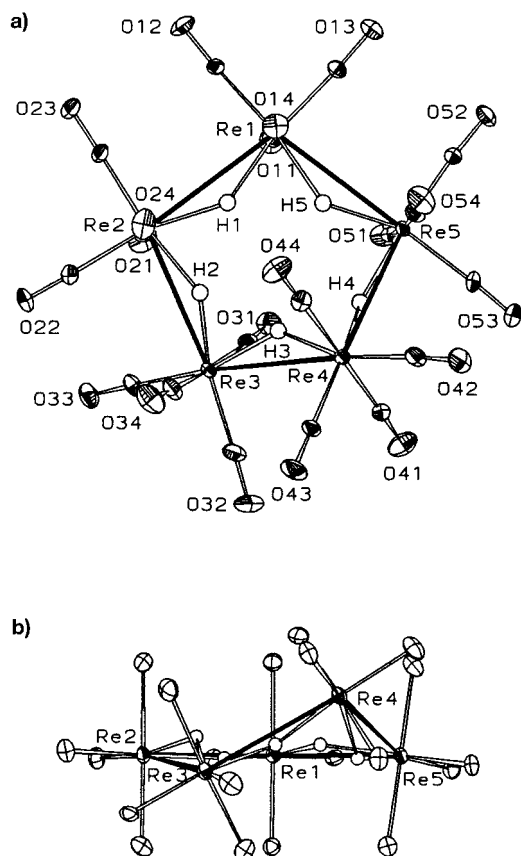


Abb. 2. ORTEP-Darstellungen von **4b**. a) Aufsicht; b) Blick entlang der Re2-Re1-Re5-Winkelhalbierenden, der deutlich die Briefumschlag-Konformation zeigt. Metall-Metall-Bindungslängen (Werte von **4a** in eckigen Klammern) [Å]: Re1-Re2 3.4967(5) [3.4934(5)], Re2-Re3 3.3537(5) [3.3663(5)], Re3-Re4 3.3546(6) [3.3308(6)], Re4-Re5 3.3406(5) [3.3286(5)], Re5-Re1 3.4620(6) [3.4696(6)] Å (mittlerer Re-Re-Abstand in **4b** 3.402, in **4a** 3.398).

Die lokale räumliche Anordnung der CO-Gruppen und die Ergebnisse von Rechnungen zur potentiellen Energie von Atompaaren<sup>[15]</sup> lassen darauf schließen, daß alle Re-H-Vektoren, sowohl bei **3** als auch bei **4**, in das Innere des Ringes gerichtet sind. Diese Eigenschaft wurde zuerst bei zwei der  $\text{Re}(\mu\text{-H})\text{Re}$ -Wechselwirkungen in  $[\text{Re}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{16}]$  beobachtet;<sup>[2a]</sup> hier können *alle*  $\mu\text{-H}$ -Brücken gleichzeitig innerhalb der  $\text{Re}_5$ -Einheit liegen, weil diese gefaltet und nicht, wie im Cyclobutan-Analogon, planar ist.<sup>[2a]</sup>

Wenn man die Ringkonformation mit den Faltungs koordinaten von Rao et al. analysiert,<sup>[16]</sup> erhält man bei **3** eine konformative Verdrehung um die Re3-Re4-Bindung

(Abb. 1b) mit einer Faltungsamplitude  $\tau_m = 48.0^\circ$  und einem Pseudorotationsparameter  $P = 252.5^\circ$  (wie aus den endocyclischen Torsionswinkeln bezogen auf die Re1-Re2-Bindung berechnet wurde). In dieser Konformation ist das Anion ideal  $C_2$ -symmetrisch, wobei die zweizählige Achse durch Re1 und die Mitte der nichtverbrückten Re3-Re4-Kante verläuft. In Abbildung 1b ist die  $\lambda$ -Konformation des  $\text{Re}_5$ -Rings dargestellt.

Eines der beiden unabhängigen Moleküle von **4** (**4a**) ist **3** konformativ sehr ähnlich (Verdrehung um die Re3-Re4-Kante,  $\tau_m = 47.2^\circ$ ;  $P = 255.9^\circ$ ), obwohl alle Re-Re-Kanten H-verbrückt und länger als bei **3** sind (besonders lang sind die Re1-Re2- und die Re1-Re5-Kante, erstere gehört zu den längsten, die man bei reinen Hydridocarbonylrheniumkomplexen kennt). Demgegenüber steht in **4b** (Abb. 2) das Re4-Atom des  $\text{Re}_5$ -Ringes so, daß sich mit  $\tau_m = 49.8^\circ$  und  $P = 262.6^\circ$  nahezu eine Briefumschlag-Konformation ergibt (Abb. 2b).<sup>[17]</sup> Eine solche Konformationsänderung ist verbunden mit einer Rotation um die Re2-Re3-Kante. In **4b** beträgt der durchschnittliche C-Re2-Re3-C-Diederwinkel  $32(3)^\circ$ , der damit dem der gestaffelten Anordnung ( $45^\circ$ ) ähnlicher ist als dem der ekliptischen ( $0^\circ$ ).

Daß im gleichen Kristall zwei deutlich verschiedene Konformere vorliegen, wie sie üblicherweise beim Pseudorotationsmechanismus von fünfatomigen Ringen auftreten (die Faltungsamplitude ist fast dieselbe in allen drei Spezies **3**, **4a** und **4b**), kommt daher, daß diese Moleküle sehr flexibel sind, so daß sie durch die Packungskräfte in die unterschiedlichen Konformationen gezwungen werden können. Damit übereinstimmend wurden in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **3** und **4** in Lösung sogar bei 193 K nur zwei scharfe Carbonyl-Signale (axiale und äquatoriale CO-Gruppen) beobachtet; dies deutet auch darauf hin, daß sich die vier H-Liganden in **3** in einem raschen Prozeß gleichmäßig über die fünf Re-Re-Bindungen verteilen.

Obwohl die Re-Zentren oktaedrisch koordiniert sind, ähnelt die Faltungsamplitude dieser Rheniumverbindungen der von organischen fünfgliedrigen Ringen aus tetraedrischen Kohlenstoffatomen.<sup>[16]</sup> Die Faltungseigenschaften machen diese Cluster den rein organischen Cycloalkanen sogar noch ähnlicher und zeigen außerdem, daß eine Isolobalbeziehung nicht nur zu einer rein formalen Verwandtschaft führen kann.

### Experimentelles

Die Zugabe von  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8]$  (143 mg, 0.240 mmol) zu einer Lösung von  $[\text{NEt}_4][\text{ReH}_2(\text{CO})_4]$  (103 mg, 0.240 mmol) in thf bei 273 K führte, wie IR-spektroskopisch verfolgt werden konnte, augenblicklich zum dreikernigen Anion  $[\text{Re}_3\text{H}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{12}]^-$  **2**. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit ca. 10 mL Diethylether versetzt und filtriert. Bei Zugabe von *n*-Hexan fällt ein gelber Niederschlag von spektroskopisch reinem  $[\text{NEt}_4]\text{-2}$  aus (160 mg, 0.156 mmol, 65 % Ausbeute). IR (thf):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2098\text{w}, 2067\text{m}, 2031\text{w}, 2002\text{vs}, 1989\text{s}, 1970\text{ms}, 1929\text{m cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}]_8\text{thf}$ , 193 K):  $\delta = -5.82$  (2),  $-16.10$  (2). Das  $[\text{PPh}_4]^+$ -Salz wurde in der gleichen Weise hergestellt.

Eine in thf gelöste Probe von  $[\text{NEt}_4]\text{-2}$  (88 mg, 0.0856 mmol) wurde bei 273 K mit einer Lösung von  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{thf})_2]$  (2 mL, ca. 0.045 M) in thf versetzt. Die Lösung wurde stehengelassen, bis sie sich auf Raumtemperatur erwärmt hatte, dann wurde das Lösungsmittel vollständig entfernt. Der Rückstand wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst; im IR-Spektrum zeigte sich die schnelle und nach 10 min vollständige Bildung von  $[\text{Re}_5(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{20}]^-$ . Die Aufarbeitung mit  $\text{Et}_2\text{O}/n\text{-Hexan}$  lieferte 85 mg spektroskopisch reines

[NEt<sub>4</sub>]-**3** (61 % Ausbeute). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2115\text{vw}, 2092\text{m}, 2053\text{mw}, 2028\text{vs}, 2005\text{s}, 1994\text{sh}, 1953\text{ms}, 1885\text{mw cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR ([D]<sub>8</sub>thf, 193 K):  $\delta = -15.74$ ; <sup>13</sup>C-NMR ([D]<sub>8</sub>thf, 193 K):  $\delta = 192.1$  (1), 187.8 (1).

Eine Probe von [NEt<sub>4</sub>]-**3** (30 mg, 0.018 mmol) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde bei 193 K mit CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (1.8  $\mu\text{L}$ , 0.020 mmol) versetzt. Die Farbe der Lösung änderte sich von gelborange zu farblos; IR-spektroskopisch wurde gezeigt, daß sich [Re<sub>5</sub>( $\mu$ -H)<sub>5</sub>(CO)<sub>20</sub>] quantitativ gebildet hatte. Die Lösung wurde durch Florosil filtriert und eingeeengt. Die Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-Hexan gab farblose Kristalle von [Re<sub>5</sub>( $\mu$ -H)<sub>5</sub>(CO)<sub>20</sub>]. IR (thf):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2107\text{m}, 2094\text{w}, 2038\text{vs}, 2013\text{s}, 1968\text{mw cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR ([D]<sub>8</sub>thf, 193 K):  $\delta = -17.22$ ; <sup>13</sup>C-NMR ([D]<sub>8</sub>thf, 193 K):  $\delta = 182.5$  (1), 180.8 (1).

Eingegangen am 27. Februar 1998 [Z11530]

**Stichwörter:** Carbonylkomplexe • Cluster • Hydride • Isobalbeziehungen • Rhenium

- [1] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711.
- [2] a) N. Masciocchi, A. Sironi, G. D'Alfonso, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9395; b) M. J. Bennet, W. A. G. Graham, J. K. Hoyano, W. L. Hutcheon, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6232; c) D. K. Huggins, W. Fellmann, J. M. Smith, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4841.
- [3] R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789.
- [4] L. M. Venanzi, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *43*, 251.
- [5] Siehe auch: M. Bergamo, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, G. Ciani, M. Moret, A. Sironi, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *259*, 291, zit. Lit.
- [6] M. Bergamo, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, G. Ciani, M. Moret, A. Sironi, *Organometallics* **1996**, *15*, 3876.
- [7] M. Bergamo, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, P. Mercandelli, M. Moret, A. Sironi, *Organometallics* **1997**, *16*, 4129.
- [8] A. Albinati, R. M. Bullock, B. J. Rappoli, T. F. Koetzle, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1414.
- [9] L. Carlucci, G. D'Alfonso, D. M. Proserpio, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] a) Kristallstrukturdaten: **3**: C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>20</sub>Re<sub>5</sub>,  $M_r = 1625.48$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 9.880(4)$ ,  $b = 19.548(8)$ ,  $c = 21.580(9)$  Å,  $\beta = 101.10(1)^\circ$ ,  $V = 4090(3)$  Å<sup>3</sup> (durch Kleinst-Fehlerquadrat-Verfeinerung der Reflexe mit  $0 < \theta < 23^\circ$ ),  $Z = 4$ ,  $T = 293$  K, Graphit-monochromatisierte MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.640$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2936$ , gelber Kristall  $0.45 \times 0.27 \times 0.22$  mm,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 14.818$  mm<sup>-1</sup>, Absorptionskorrektur mit SADABS, relative Transmission 0.646–1.000, SMART-Diffraktometer,  $\omega$ -Scan, Bildweite 0.3°, maximale Zeit pro Bild 20 s,  $\theta = 1.9$ – $27.0^\circ$ ,  $-12 < h < 12$ ,  $-23 < k < 24$ ,  $-26 < l < 26$ , 33 719 Reflexe, davon 8132 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0297$ ), kein Zerfall des Kristalls, Lösung durch Direkte Methoden (SIR96)<sup>[11]</sup> und darauffolgende Fourier-Synthesen, anisotrope Volle-Matrix-kleinst-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen  $F_o^2$  (SHELX97),<sup>[12]</sup> Wasserstoffatome mit einem Reitermodell verfeinert, Daten/Parameter = 8132/487,  $\text{GOF}(F_o^2) = 0.995$ ,  $R1 = 0.0386$  und  $wR2 = 0.0653$  für alle Daten,  $R1 = 0.0267$  und  $wR2 = 0.0622$  für Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ , Gewichtungsschema  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0363P)^2 + 1.8818P]$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ , max./min. Restelektro-nendichte 1.863/–1.588 e Å<sup>-3</sup>. b) Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101153“ 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).
- [11] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
- [12] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Programm zur Strukturverfeinerung*, **1997**.
- [13] Kristallstrukturdaten: **4**: C<sub>20</sub>H<sub>5</sub>O<sub>20</sub>Re<sub>5</sub>,  $M_r = 1496.24$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 9.316(1)$ ,  $b = 18.511(2)$ ,  $c = 19.431(2)$  Å,  $\alpha = 77.12(1)$ ,  $\beta = 88.17(1)$ ,  $\gamma = 85.69(1)^\circ$ ,  $V = 3256.9(6)$  Å<sup>3</sup> (durch Kleinst-Fehlerquadrat-Verfeinerung der Reflexe mit  $0 < \theta < 23^\circ$ ),  $Z = 4$ ,  $T = 293$  K, Graphit-monochromatisierte MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\rho_{\text{ber.}} = 3.051$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2640$ , farbloser Kristall  $0.28 \times 0.08 \times 0.06$  mm,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 18.592$  mm<sup>-1</sup>, Absorptionskorrektur mit SADABS, relative Transmission 0.480–1.000, SMART-Diffraktometer,  $\omega$ -Scan, Bildweite 0.3°, maximale Zeit pro Bild 40 s,  $\theta = 2.2$ – $28.3^\circ$ ,  $-12 < h < 12$ ,  $-24 < k < 24$ ,  $-25 < l < 25$ , 37 916 Reflexe, davon 14 444 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0379$ ), Kristallzerfall 1.1 %, Lösung durch Direkte Methoden (SIR96)<sup>[11]</sup> und anschließende Fourier-Synthesen, anisotrope Volle-Matrix-kleinst-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen  $F_o^2$  (SHELX97),<sup>[12]</sup> Wasserstoffatome mit einem Reitermodell verfeinert, Daten/Parameter = 14 444/811,  $\text{GOF}(F_o^2) = 0.789$ ,  $R1 = 0.0445$  und  $wR2 = 0.0446$  für alle Daten,  $R1 = 0.0240$  und  $wR2 = 0.0427$  für Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ , Gewichtungsschema  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0128P)^2]$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ , max./min. Restelektro-nendichte 1.080/–1.208 e Å<sup>-3</sup>.<sup>[10b]</sup>
- [14] a) C. J. Adams, M. I. Bruce, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 26; b) C. J. Adams, M. I. Bruce, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.* **1996**, 969; c) C. J. Adams, M. I. Bruce, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.* **1996**, 975; d) C. J. Adams, M. I. Bruce, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 191; e) M. Schollenberger, B. Nuber, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 350.
- [15] A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2509.
- [16] S. T. Rao, E. Westhof, M. Sundaralingam, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, *37*, 421.
- [17] Zum Vergleich: Bei [Mn<sub>5</sub>( $\mu_5$ -In)(CO)<sub>20</sub>]<sup>[14e]</sup> beträgt  $\tau_m = 46.9^\circ$  und  $P = 99.2^\circ$ , was einer Briefumschlag-Konformation entspricht.

## Regioselektive, durch einen Kronenether-Spacer kontrollierte Synthese von *trans*-1-Fulleren-Bisaddukten: Alkalimetallionen-abhängige Redoxeigenschaften von Fulleren-Kronenether-Konjugaten\*\*

Jean-Pascal Bourgeois, Luis Echegoyen,\*  
Monia Fibbioli, Ernö Pretsch\* und  
François Diederich\*

Seit der Einführung der Spacer-kontrollierten Fernfunktionalisierung von Fullerenen<sup>[1–3]</sup> wurde eine Vielzahl zweifach cyclopropanierter [60]Fullenderivate regio- und stereoselektiv<sup>[2]</sup> durch Makrocyclisierung der Kohlenstoffkugel mit Bismalonat-Derivaten in einer doppelten Bingel-Reaktion hergestellt.<sup>[4]</sup> Während diese Reaktion einen einfachen Zugang zu Bis(methano)fullerenen mit *cis*-2-, *cis*-3-, *e*-, *trans*-4- und *trans*-3-Additionsmustern ermöglichte (Abb. 1),<sup>[5]</sup>

[\*] Prof. Dr. L. Echegoyen  
Department of Chemistry, University of Miami  
Coral Gables, FL 33124 (USA)  
Fax: (+1) 305-284-4571  
E-mail: lechegoyen@umiami.ir.miami.edu  
Prof. Dr. E. Pretsch, Prof. Dr. F. Diederich,  
Dipl.-Chem. J.-P. Bourgeois, Dipl.-Chem. M. Fibbioli  
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum  
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41) 1-632-1109  
E-mail: diederich@org.chem.ethz.ch

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, die US National Science Foundation (CHE-9313018) und ein Fogarty-Stipendium (1 F06 TW-02231-01 für L.E.) der National Institutes of Health (USA) unterstützt.