

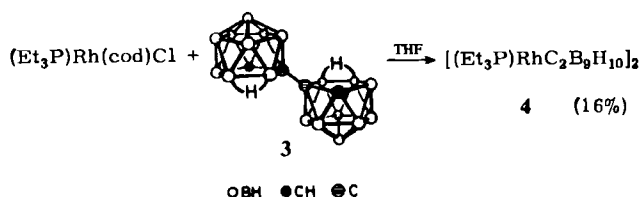
- [2] H. M. R. Hoffmann, N. F. Janes, *J. Chem. Soc. C* 1969, 1456.
 [3] a) P. H. Boyle, J. H. Coy, H. N. Dobbs, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1972, 1617; b) M. Elliott, N. F. Janes, B. C. Pearson, *J. Chem. Soc. C* 1971, 2251; c) P. G. Wiering, H. Steinberg, T. J. de Boer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 96 (1977) 119.
 [4] a) H. M. R. Hoffmann, J. Matthei, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3837; b) R. Henning, H. M. R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2305; c) H. M. R. Hoffmann, R. Henning, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 828.
 [5] a) Siehe auch H. Klein, A. Erbe, H. Mayr, *Angew. Chem.* 94 (1982) 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 82; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 105; b) M. T. Reetz, *ibid.* 94 (1982) 97 bzw. 21 (1982) 96, zit. Lit.
 [7] a) Siehe H. M. R. Hoffmann, K. Haase, Z. M. Ismail, S. Preftitsi, A. Weber, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3880; b) Z. M. Ismail, H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 862; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 859; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1819; c) A. Jellal, M. Santelli, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4487.
 [8] J. E. Fitzpatrick, D. J. Milner, P. White, *Synth. Commun.* 12 (1982) 489; D. N. Munro, D. J. Milner, *Chem. Ind. (London)* 1982, 603.

Synthese und Strukturanalyse von $[(Et_3P)RhC_2B_9H_{10}]_2$ – ein zweikerniges Rhodacarbaboran mit vier Bindungen zwischen zwei Ikosaedern**

Von Paul E. Behnken, Carolyn B. Knobler und M. Frederick Hawthorne*

Bei Untersuchungen zur Homogenkatalyse von Olefinhydrierungen durch *closo*-3,3-(PPh₃)₂-3-(H)-3,1,2-RhC₂B₉H₁₁ **1**^[1] haben wir das (Phosphan)rhodacarbaboran $[(Ph_3P)RhC_2B_9H_{11}]_2$ **2** gefunden und seine Molekülstruktur bestimmt^[2]. Dieser zweikernige Komplex entsteht formal aus zwei Molekülen **1** unter H₂-Abspaltung und Freisetzung von zwei Phosphanliganden. Besonders interessant hierbei sind die Rh-H-B-Wechselwirkungen, welche die Rh-Rh-Bindung und die Stereoselektivität ihrer Bildung begünstigen: Durch die Teilnahme von zwei terminalen B-H-Bindungen an diesen Wechselwirkungen wird von den sechs möglichen stereoisomeren Reaktionsprodukten ausschließlich **2** gebildet, dessen beide Enantiomere in der Elementarzelle des Kristallgitters vorliegen.

Um weitere Einblicke in die Natur solcher Wechselwirkungen zu gewinnen, setzten wir nun Cyclooctadien(triethylphosphan)rhodium(I)-chlorid mit dem Caesiumsalz des Dianions $[7-(7'-7'',8'-C_2B_9H_{11})-7,8-C_2B_9H_{11}]^{2-}$ **3**^[3] in siedendem Tetrahydrofuran (15 h Rückfluß) um und erhielten so mit 16% Ausbeute die dunkelblaue Verbindung **4**.



Kristalle von **4** enthalten Moleküle (Fig. 1), in denen zwei Rhodacarbaboran-Ikosaeder symmetrisch über drei Ecken miteinander verknüpft sind. Wie in der Vorstufe des Carbaborans **3** sind die Kohlenstoffatome C1 und C1' kovalent einander gebunden. Jedes der beiden C₂B₉-Fragmente wird von einem Rhodiumatom vervollständigt (Rh3 und Rh3'), deren gegenseitiger Abstand von 2.725(1) Å einer RhRh-Einfachbindung^[4] entspricht (der vergleichbare Abstand in **2** beträgt 2.763(1) Å).

[*] Prof. Dr. M. F. Hawthorne, P. E. Behnken, Dr. C. B. Knobler
 Department of Chemistry and Biochemistry, University of California
 Los Angeles, CA 90024 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der U. S. National Science Foundation unterstützt.

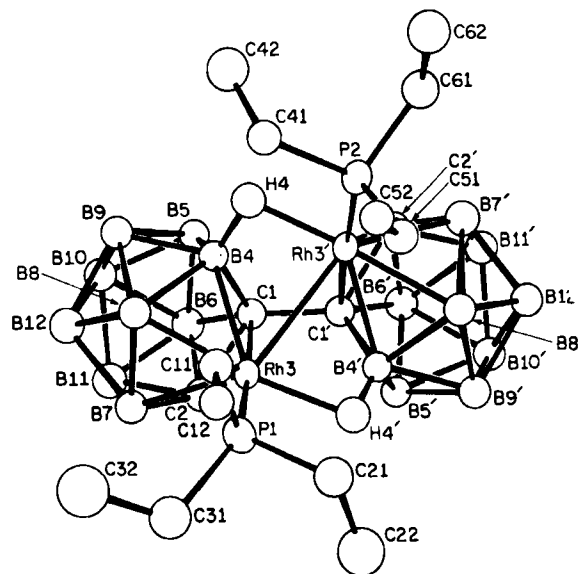


Fig. 1. ORTEP-Darstellung des zweikernigen Rhodiumkomplexes $[(Et_3P)RhC_2B_9H_{10}]_2$ **4**. Zur besseren Übersicht wurden lediglich die brückenbildenden H-Atome eingezeichnet. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung ($R_w = 0.036$) siehe Supplement.

Unterstützt wird die Metall-Metall-Bindung durch zwei Rh-H-B-Dreizentrenwechselwirkungen (die Abstände 2.306(7) und 2.323(7) Å für Rh3-B4' bzw. Rh3'-B4, 1.92(7) und 1.85(7) Å für Rh3-H4' bzw. Rh3'-H4 sind den analogen Abständen in **2** ähnlich). Das Molekül **4** hat C₂-Symmetrie, die Drehachse verläuft durch die Mitte der Bindungen Rh3-Rh3' sowie C1-C1'. Anders als in der asymmetrischen Struktur von **2** werden in **4** die Rh-H-B-Wechselwirkungen durch die C1-C1'-Bindung auf die Ikosaederecken B4 und B4' beschränkt, die C1 bzw. C1' benachbart sind.

Der Carbaboranligand **3** ist aufgrund der Asymmetrie seiner C₂B₉H₁₁-Hälften diastereomer; die Spiegelebene beider Fragmente wird durch Substitution an je einem der Kohlenstoffatome vernichtet, und **3** besteht aus zwei chemisch unterscheidbaren Stereoisomeren (¹B-NMR-spektroskopisch nachweisbar), die sich in der Konfiguration einer C₂B₉H₁₁-Einheit unterscheiden. Das ³¹P-NMR-Spektrum (C₆D₆/THF = 1:9, 20°C) der chromatographisch gereinigten Verbindung **4** zeigt Signale, die sich dem Molekül **4** ($\delta = 34.4$, d, $J_{PRh} = 173$ Hz) und einem unsymmetrischen Molekül ($\delta = 32.3$, $J_{PRh} = 177$ Hz; $\delta = 29.2$, $J_{PRh} = 149$, $^3J_{PP} = 6.6$ Hz) zuordnen lassen, in dem die ikosaedrischen Fragmente entgegengesetzte Konfiguration haben. Eine hypothetische Struktur für das unsymmetrische Isomer von **4** weist sowohl eine Rh-H-C- als auch eine Rh-H-B-Wechselwirkung auf. Inversion einer C₂B₉H₁₁-Einheit bei intakten C1-C1'- und Rh3-Rh3'-Bindungen sollte zu einer Wechselwirkung zwischen C2 und Rh3' führen. Wechselwirkungen dieses Typs wurden bei Strukturuntersuchungen bereits charakterisiert^[5].

Eingegangen am 26. April 1983 [Z 355]
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 929-944

- [1] T. E. Paxson, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4674.
 [2] R. T. Baker, R. E. King III, C. B. Knobler, C. A. O'Con, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 8266.
 [3] M. F. Hawthorne, D. A. Owen, J. W. Wiggins, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1304.
 [4] F. A. Cotton, T. R. Felthouse, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 584.
 [5] Y. W. Yared, S. L. Miles, R. Bau, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7076.