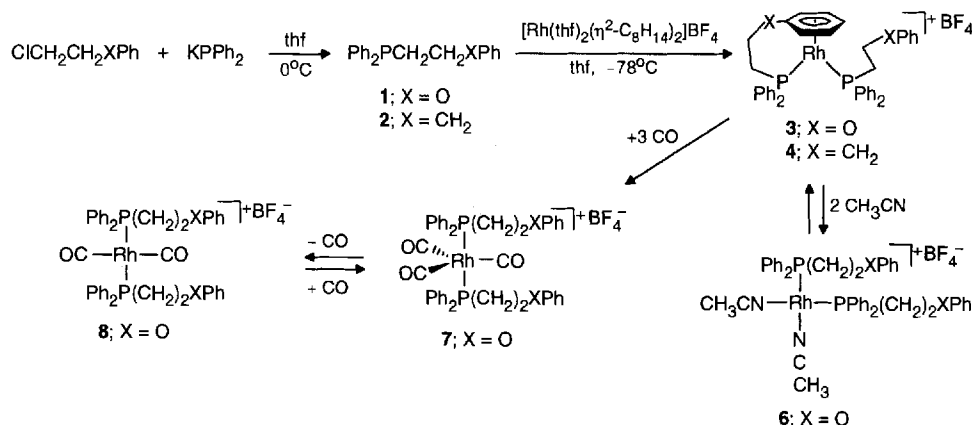


Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von Klavierstuhl-Rhodium(I)-Komplexen mit hemilabilen, über eine Aren- und eine Phosphanogruppe koordinierenden Liganden**

Elizabeth T. Singewald, Chad A. Mirkin*, Allison D. Levy und Charlotte L. Stern

Liganden mit zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen, und zwar einer, die stark, und einer, die nur schwach an das Übergangsmetall gebunden ist, wurden in zahlreichen Gebieten der homogenen Katalyse wie der Hydrierung von Olefinen^[1] und der Carbonylierung von Methanol^[2] genutzt. Solche Liganden werden oft als hemilabil bezeichnet, weil normalerweise die stark koordinierenden funktionellen Gruppen substitutionsinert und die schwach bindenden substitutionslabil sind. Bei den entsprechenden Komplexen von späten Übergangsmetallen wird als substitutionsinerte Einheit oftmals eine Phosphanogruppe, als substitutionslabile funktionelle Gruppe eine über die Heteroatome N oder O koordinierte Einheit verwendet. Wir berichten hier über eine neue Klasse hemilabiler Liganden mit Phosphano- und Arengruppen als koordinierende Einheiten (**1** und **2**, Schema 1). Beim Entwurf dieser Liganden bauten wir



Schema 1.

auf die Beobachtung anderer Forschungsgruppen auf, daß die Areneinheit ziemlich labil sein kann, wenn sie an ein $(PR_3)_2Rh^I$ -Zentrum gebunden ist^[3]. Wir berichten über die Synthese der Liganden **1** und **2** sowie deren Reaktion mit Rh^I zu den η^6 -Aren-*cis*-Phosphan-Komplexen **3** bzw. **4** mit Klavierstuhl-Struktur. Zusätzlich zur vielfältigen Ligandensubstitutionschemie von Arenrhodium-Komplexen zeigen **3** und **4** zwei neuartige Verhaltensweisen: 1) Der η^6 -Arenligand und der unkoordinierte Arenring in **3** tauschen unvorhergesehen bei gemäßigten Temperaturen schnell und intramolekular aus. Bei **4** wird dieser Prozeß nicht beobachtet. 2) Sowohl **3** als auch **4** lassen sich elektrochemisch reversibel zu mononuclearen Rh^{II} -Verbindungen oxidieren (1e-Transfer).

[*] Prof. C. A. Mirkin, E. T. Singewald, A. D. Levy, C. L. Stern
Department of Chemistry, Northwestern University
Evanston, IL 60208 (USA)
Telefax: Int. + 708/491-7713

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9121859), der Dreyfus Foundation (Distinguished New Faculty Award) und durch Young Investigator Awards (Beckman, Naval, National Science Foundation) gefördert. Wir danken der Firma Johnson Matthey für eine Spende an $RhCl_3$, Prof. Joseph B. Lampert und Dr. Peter N. Nickias für anregende Diskussionen sowie Dr. Diana Kushlan für die Unterstützung bei 2D-NMR-Experimenten.

Die Liganden **1** ($X = O$) und **2** ($X = CH_2$) wurden durch Reaktion von $PhXCH_2CH_2Cl$ (0.02 mol) mit $KPPh_2$ (0.50 mol, 40 mL) in THF bei 0 °C hergestellt (Schema 1). Die Zugabe von **1** (1.0 mmol) zu einer Lösung von $[(\eta^2-C_8H_{14})_2Rh(thf)_2]BF_4$ (0.5 mmol) in 75 mL THF bei -78 °C führt in 80 % Ausbeute zu **3**. In gleicher Weise entsteht Verbindung **4** in 75 % Ausbeute bei der Zugabe von **2** (1.0 mmol) zu einer Lösung von $[(\eta^2-C_8H_{14})_2Rh(thf)_2]BF_4$ (0.5 mmol) in THF bei -78 °C. Nach dem Umkristallisieren von **3** und **4** aus CH_2Cl_2 /Diethylether bei Raumtemperatur liegen beide Komplexe analytisch rein vor.

Die Verbindungen **3** und **4** wurden spektroskopisch und durch eine Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung charakterisiert. Die Festkörperstrukturen von **3** und **4** sind recht ähnlich, so daß wir die Strukturdiskussion auf Verbindung **3** (Abb. 1) beschränken. Die Molekülstruktur von **3** gleicht der eines zweibeinigen Klavierstuhls (der Arenring entspricht der Sitzfläche, die Rh-P-Bindungen den Stuhlbeinen). Die C-Atome des η^6 -Arenrings in **3** liegen im wesentlichen in einer Ebene (mittlere Abweichung = 0.02 Å), und der Abstand vom Mittelpunkt des C_6 -Rings zum Rh-Atom beträgt 1.84 Å. Obwohl es einige wenige Beispiele strukturell charakterisierter Rh^I -Komplexe mit planaren η^6 -Arenliganden gibt, liegen solche Liganden oft in der Bootkonformation vor, wenn sie an Rh^I -Zentren gebunden sind^[5]. Der Rh-O1- und der Rh-O2-Abstand von 3.307(3) bzw. 4.185(3) Å liegen deutlich außerhalb des normalen Bereichs für Rhodiumbindungen (ca. 2.2 Å)^[1].

Die spektroskopischen Daten von **3** und **4** in CD_2Cl_2 bei 25 °C sind ähnlich und stimmen mit der für diese Komplexe in Lösung angenommenen Klavierstuhl-Struktur überein. Beispielsweise sind im 1H -NMR-Spektrum von **3** die Signale der H-Atome des η^6 -koordinierten Arens deutlich zu höherem Feld verschoben, wobei die H-Atome in *ortho*-Stellung zum O-Atom bei $\delta = 6.75$, die in *meta*-Stellung bei $\delta = 6.88$ und das *para*-ständige H-Atom bei $\delta = 4.63$ in Resonanz tritt. Diese Zuordnungen wurden durch ein 2D-COSY-Experiment und eine CH-Korrelations-Unter-

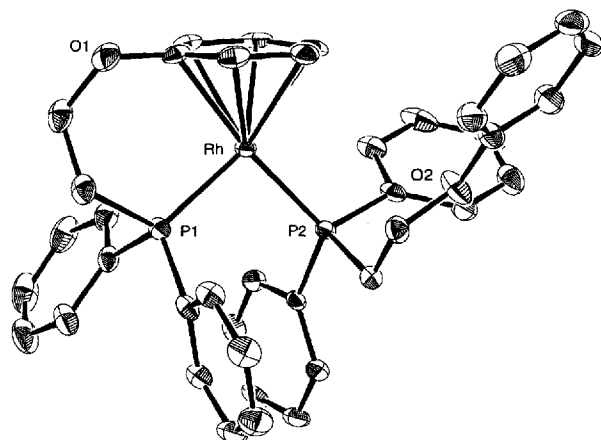


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur des Kations von **3** im Kristall (thermische Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit).

suchung bestätigt. Für koordinierte Arenliganden ist die Hochfeldverschiebung des Resonanzsignals des *para*-ständigen H-Atoms ($\delta = 4.63$) in **3** außergewöhnlich; sie scheint jedoch für diese Verbindungsklasse typisch zu sein, da das Signal des *para*-ständigen H-Atoms des η^6 -Arenliganden von **4** ebenfalls in diesem Bereich liegt ($\delta = 4.68$).

Die Verbindung **3** unterliegt in Lösung (CD_2Cl_2) bei Temperaturen zwischen 10 und 30 °C einer intramolekularen Austauschreaktion, bei der die Arenringe der beiden Liganden abwechselnd an das Rh-Atom koordinieren (Abb. 2). Dieser

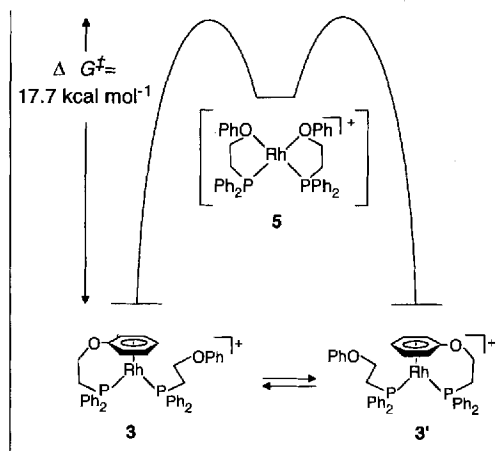


Abb. 2. Energiediagramm, in dem die Austauschreaktion zwischen den energetisch entarteten Verbindungen **3** und **3'** dargestellt ist. Verbindung **5** ist eine mögliche Zwischenstufe; ihre Lage innerhalb des Diagramms ist willkürlich gewählt. Die x-Achse entspricht der Reaktionskoordinate, auf der y-Achse ist die Energie aufgetragen.

Prozeß, der, wie man bei den eindimensionalen ^1H - und ^{31}P -NMR-Experimenten beobachtet, selbst bei erhöhter Temperatur (76 °C in $[\text{D}_8]\text{Dioxan}$) langsam verläuft, läßt sich durch ein zweidimensionales, ^1H -detektiertes EXSY(exchange spectroscopy)-NMR-Experiment^[6] nachweisen (Abb. 3). Das EXSY-Experiment bestätigt, daß die beiden Liganden an einem dynamischen chemischen Austausch beteiligt sind. Die Kreuzpeaks können den chemisch unterschiedlichen *para*-ständigen H-Atomen zugeordnet werden, wobei der Kreuzpeak

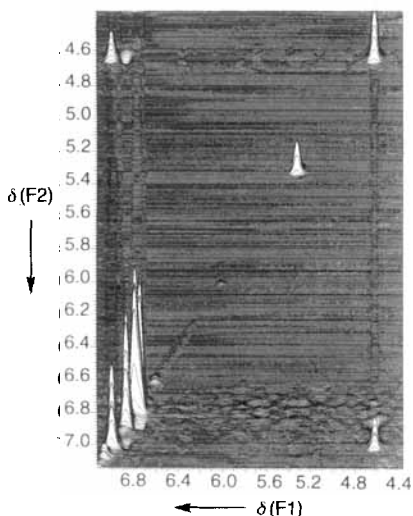


Abb. 3. 2D-EXSY-Spektrum von **3** in CD_2Cl_2 bei 30 °C.

bei $\delta = 4.63$ auf die an das Rhodiumzentrum gebundene Areneinheit, während der bei $\delta = 7.00$ auf die nicht gebundene Areneinheit zurückzuführen ist. Diese Beobachtung stimmt mit einem entarteten Austausch der beiden chemisch nichtäquivalenten Arenliganden von **3** überein, der in der reversiblen Umwandlung von **3** in **3'** dargestellt ist (Abb. 2). Die Aktivierungsparameter für diesen Prozeß bei 293 K ($\Delta G^\ddagger = 17.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 19.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = 6.10 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) wurden aus den von den EXSY-Experimenten bei unterschiedlichen Temperaturen (283–303 K) abgeleiteten Daten unter Nutzung der Eyring-Gleichung^[7] ermittelt. Ringaustausch-Reaktionen dieser Art in $\text{Rh}^{\text{I}}(\text{PR}_3)_2$ -Einheiten waren nicht bekannt, es gibt jedoch solche Prozesse bei Polyaren-Cr(CO)₃-Komplexen, wenn auch nur unter sehr drastischen Bedingungen (170 °C, unter Druck in C_6D_6)^[8]. Bezeichnenderweise ist bei **4** unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Fluktuation bei **3** keine Austauschreaktion auf der durch ein EXSY-Experiment beobachtbaren Zeitskala nachweisbar. Warum findet in **3**, aber nicht in **4** ein auf der EXSY-Zeitskala schneller intramolekularer Austausch statt? Eine Erklärung dafür ist, daß die Austauschreaktion in **3** durch dessen Ethergruppen erleichtert wird, die als „interne Lösungsmittelmoleküle“ fungieren und damit die Bildung eines energetisch relativ niedrigen Übergangszustands ermöglichen könnten. Tatsächlich ist, basierend auf früheren Arbeiten von uns und anderen, der quadratisch-planare *cis*-Phosphan-*cis*-Ether-Komplex **5** eine mögliche Zwischenstufe in der Gleichgewichtsreaktion zwischen **3** und **3'** (Abb. 2)^[11,91]; bisher konnte diese Zwischenstufe jedoch spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Da die Verbindung **4** keine Ethergruppen aufweist, kann keine energetisch günstige Zwischenstufe gebildet werden, und somit muß man für einen solchen Arenaaustausch einen energetisch höher liegenden Übergangszustand und eine höhere Energiebarriere annehmen.

Der in Verbindung **3** an das Rhodiumatom koordinierte Arenring kann nicht nur intramolekular, sondern auch intermolekular ersetzt werden, wenn stärker koordinierende Liganden wie CO und CH_3CN anwesend sind (siehe Schema 1). Die Reaktion von **3** mit CH_3CN zeigt die extreme Labilität der Rhodium-Aren-Bindung, denn bei Zugabe von vier Äquivalenten CH_3CN zu einer Lösung von **3** (32 mg, 0.04 mmol) in CD_2Cl_2 bei –45 °C entsteht glatt und quantitativ das *cis*-Acetonitriladdukt **6**. Wegen dem Wert der Kopplungskonstante $J_{\text{Rh,P}}$ von 170.5 Hz nehmen wir an, daß es sich bei **6** eher um das *cis*- als um das *trans*-Addukt handelt^[10]. Bemerkenswert ist die Reversibilität des Prozesses: Wird das Solvens einer Lösung von **6** in CD_2Cl_2 im Vakuum entfernt, so bildet sich quantitativ Verbindung **3** zurück.

In CH_2Cl_2 gelöstes **3** reagiert mit CO (1 atm) glatt zum $(\text{CO})_3$ -Komplex **7**. Entfernt man die CO-Atmosphäre und das Lösungsmittel (4 h bei 10^{-5} Torr und 25 °C), so verliert **7** langsam einen CO-Liganden, und es bildet sich der *trans*-(CO)₂-Komplex **8**. Unter diesen Reaktionsbedingungen kann die Bildung des *cis*-Isomers nicht nachgewiesen werden. Bei der Zugabe von CO (1 atm) zu **8** wird quantitativ **7** zurückgebildet. Über Reaktionen, in denen sich, wie bei **7** und **8**, Di- und Tricarbonylkomplexe mit $\text{Rh}^{\text{I}}(\text{PR}_3)_2$ -Einheit ineinander umwandeln, wurde bereits berichtet^[9].

Eine andere ungewöhnliche Eigenschaft der isoelektronischen Verbindungen **3** und **4** ist, daß die elektrochemischen Reaktionen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ reversibel sind. Die $E_{1/2}$ -Werte von **3** und **4** betragen 580 bzw. 530 mV (versus Ferrocen (Fc)/ Fc^+), und zeigen damit, daß sich die beiden Arenliganden **1** und **2** vom elektronischen Standpunkt aus kaum unterscheiden. Darüber hinaus sollten die aus der O- bzw. CH_2 -Gruppe in

1 und 2 resultierenden sterischen Unterschiede minimal sein. Daher beruht der Fluktuationsprozeß, den man bei 3, aber nicht bei 4 beobachtet, höchstwahrscheinlich auf der Fähigkeit von 3, eine Zwischenstufe wie 5 zu bilden, was für 4 chemisch nicht möglich ist (siehe Abb. 2). Cyclovoltammetrische und elektrochemische Messungen mit einer rotierenden Elektrode, die für 3 und 4 durchgeführt wurden (bezogen auf Fc/Fc^+), zeigen, daß die elektrochemischen Reaktionen Einelektronen-Oxidationen sind. So könnten aus einkernigen Rh^{I} -Komplexen mit zwei-zähligen, über eine Aren- und eine Phosphanogruppe koordinierenden Liganden durch Oxidation stabile, isolierbare, einkernige Klavierstuhl-Rhodium(II)-Komplexe zugänglich sein. Obwohl es sehr viele zweikernige Rh^{II} -Komplexe und einige wenige einkernige Rh^{II} -Komplexe gibt, sind keine einkernigen Rh^{II} -Komplexe mit Liganden vom Typ 1 und 2 sowie Klavierstuhl-Struktur bekannt^[12].

Experimentelles

Alle NMR-Spektren wurden, soweit nicht anders angegeben, bei 20 °C auf einem Varian-Gemini-300 MHz-Spektrometer aufgenommen. Der externe Standard der ³¹P-NMR-Spektren war 85proz. Phosphorsäure. Das verwendete Silicagel (60 Å, 230–400 mesh ASTM) wurde von Baxter Scientific Products bezogen; 1 und 2 wurden durch Säulenchromatographie an Silicagel mit einer 15proz. Lösung von Diethylether in Pentan als Eluens isoliert. In beiden Fällen war der Ligand die einzige Fraktion. Analytisch reine Substanzproben wurden durch Umkristallisieren in Ethanol bei –20 °C erhalten (Ausbeuten: 1: 70%; 2: 76%).

1: ¹H-NMR (C_6D_6): δ = 2.41 (t, $J(\text{H,H})$ = 7.7 Hz, 2H; CH_2P), 3.92 (q, $J(\text{H,H})$ = $J(\text{P,H})$ = 7.7 Hz, 2H; CH_2O), 7.40–6.71 (m, 15H; Ph); ³¹P-NMR (C_6D_6): δ = –21.8 (s); MS(EI): (70 eV, 190 °C) m/z : 306 [M^+]; Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{OP}$: C 78.42, H 6.25; gef.: C 78.52, H 6.44

2: ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.79 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.09 (dt, $J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, $J(\text{P,H})$ = 4.7 Hz, 2H; CH_2P), 2.76 (t, $J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, 2H; CH_2Ph), 7.43–7.15 (m, 15H; Ph); ³¹P-NMR (CDCl_3): δ = –15.2 (s); MS(EI): (70 eV, 190 °C) m/z : 304 [M^+]; Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{P}$: C 82.87, H 6.95; gef.: C 82.62, H 7.07

3: ¹H-NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.76 (dt, $J(\text{H,H})$ = 6.6, $J(\text{P,H})$ = 9.6 Hz, 2H; CH_2P), 2.07 (m, 2H; CH_2P), 4.05 (m, 4H; CH_2O), 4.63 (t, $J(\text{H,H})$ = 6.1 Hz, 1H; $\eta^6\text{-p-C}_6\text{H}_5$), 6.75 (d, $J(\text{H,H})$ = 6.2 Hz, 2H; $\eta^6\text{-o-C}_6\text{H}_5$), 6.80 (d, $J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, 2H; $\text{o-C}_6\text{H}_5\text{O}$), 6.88 (m, 2H; $\eta^6\text{-m-C}_6\text{H}_5$), 7.00 (t, $J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, 1H; $\text{p-C}_6\text{H}_5\text{O}$), 7.28–7.47 (m, 22H; Ph); ³¹P-NMR (CD_2Cl_2): δ = 32.6 (dd, $J(\text{Rh,P})$ = 198.7, $J(\text{P,P})$ = 38.6 Hz), 34.9 (dd, $J(\text{Rh,P})$ = 210.4, $J(\text{P,P})$ = 38.6 Hz); FAB-MS: m/z : 715 [M^+]; Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{P}_2\text{RhBF}_4$: C 59.88, H 4.77; gef.: C 59.70, H 4.91

4: ¹H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.44 (m, 6H; CH_2P), 1.90 (dt, $J(\text{H,H})$ = 4.8, $J(\text{P,H})$ = 10.4 Hz, 2H; CH_2P), 2.37 (t, $J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 2H; $\text{CH}_2(\eta^6\text{-Ph})$), 2.56 (t, $J(\text{H,H})$ = 4.8 Hz, 2H; CH_2Ph), 4.68 (t, $J(\text{H,H})$ = 6.0 Hz, 1H; $\eta^6\text{-p-C}_6\text{H}_5$), 6.78 (m, 2H; $\eta^6\text{-m-C}_6\text{H}_5$), 6.85 (d, $J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 4H; $\text{o-C}_6\text{H}_5$), 7.44–7.16 (m, 23H; Ph); ³¹P-NMR (CD_2Cl_2): δ = 34.6 (dd, $J(\text{Rh,P})$ = 203.9, $J(\text{P,P})$ = 40.6 Hz), 39.8 (dd, $J(\text{Rh,P})$ = 198.8, $J(\text{P,P})$ = 40.6 Hz); FAB-MS: m/z : 711 [M^+]; Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{RhBF}_4$: C 63.18, H 5.31; gef.: C 62.63, H 5.50

6: ¹H-NMR (CD_2Cl_2 ; –45 °C): δ = 1.62 (s, 6H; CH_3CN), 2.11 (m, 4H; CH_2P), 4.46 (m, 4H; CH_2O), 6.79 (d, $J(\text{H,H})$ = 7.7 Hz, 4H; $\text{o-C}_6\text{H}_5$), 6.96 (t, $J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 2H; $\text{p-C}_6\text{H}_5$), 7.42–7.25 (m, 24H; Ph); ³¹P-NMR (CD_2Cl_2 ; –45 °C): δ = 37.71 (d, $J(\text{Rh,P})$ = 170.5 Hz)

7: ¹H-NMR (CD_2Cl_2): δ = 3.21 (m, 4H; CH_2P), 4.32 (m, 4H; CH_2O), 6.58 (d, $J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, 4H; $\text{o-C}_6\text{H}_5\text{O}$), 6.96 (t, $J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, 2H; $\text{p-C}_6\text{H}_5\text{O}$), 7.21 (m, 4H; $\text{m-C}_6\text{H}_5\text{O}$), 7.64–7.51 (m, 20H; Ph₂P); ³¹P-NMR (für ¹³CO markiertes 7, CD_2Cl_2 ; –78 °C): δ = 31.5 (dq, $J(\text{Rh,P})$ = 71.7, $J(\text{C,P})$ = 14.1 Hz); FAB-MS: m/z : 743 [M^+ – 2CO]

8: ¹H-NMR (CD_2Cl_2): δ = 3.20 (m, 4H; CH_2P), 4.33 (m, 4H; CH_2O), 6.67 (d, $J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 4H; $\text{o-C}_6\text{H}_5\text{O}$), 6.98 (t, $J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 2H; $\text{p-C}_6\text{H}_5\text{O}$), 7.23 (m, 4H; $\text{m-C}_6\text{H}_5\text{O}$), 7.67–7.48 (m, 20H; Ph₂P); ³¹P-NMR (für ¹³CO markiertes 8, CD_2Cl_2 ; –78 °C): δ = 18.9 (dt, $J(\text{Rh,P})$ = 106.8, $J(\text{C,P})$ = 15.5 Hz); IR(CH_2Cl_2): ν_{CO} = 1997 (vs), 1932 (w) cm^{-1} ; FAB-MS: m/z : 743 [M^+ – CO]

Kristallstrukturdaten von 3: $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{P}_2\text{RhBF}_4$, $0.42 \times 0.26 \times 0.33$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10.595(3)$, $b = 17.116(5)$, $c = 19.564(5)$ Å, $V = 3545(3)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.503$ g cm^{–3}, $2\theta_{\text{max}} = 23.9^\circ$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.17$ cm^{–1}, $\lambda = 0.71069$ Å, $F(000) = 1640$. Die Daten wurden bei –120 ± 1 °C auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer mit ω -2 θ -Aufnahmetechnik aufgenommen ($2\theta \leq 54.0^\circ$) und hinsichtlich der Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Zusätzlich wurde eine analytische Absorptionskorrektur mit Transmissionsfaktoren im Bereich von 0.80–0.86 und eine Korrektur für die sekundäre Extinktion angewendet (Koeffizient = 0.42235×10^{-3}). Die Struktur wurde durch Patterson-Methoden (SHELX-

86) gelöst. Von den 6466 Reflexen wurden 5133 mit $I > 3.00 \sigma(I)$ zur Verfeinerung genutzt. Die Verfeinerung 452 variabler Parameter (TEXAN 5.0) führte zu den Werten $R = 0.033$ und $R_w = 0.043$ [13].

Eingegangen am 27. Juni 1994 [Z 7077]

- [1] A. M. Allgeier, E. T. Singewald, C. A. Mirkin, C. L. Stern, *Organometallics* **1994**, *13*, 2928.
- [2] a) B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. L. Wein-kauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946; b) E. Lindner, B. Andres, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 829.
- [3] J. Halpern, D. P. Riley, A. S. C. Chan, J. J. Pluth, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8055.
- [4] Postuliert als das In-situ-Produkt der Reaktion eines Äquivalents AgBF_4 mit $[\text{Rh}(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2\text{Cl}]_x$ in THF; zur Synthese von $[\text{Rh}(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2\text{Cl}]_x$: L. Porri, A. L. Alionetti, G. Allegra, A. Immirzi, *Chem. Commun.* **1965**, 336.
- [5] a) J. M. Townsend, J. F. Blount, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 269, zit. Lit.; b) P. Albano, M. Aresta, M. Manassero, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1069; c) J. R. Blee-ke, A. J. Donaldson, *Organometallics* **1988**, *7*, 1588.
- [6] C. L. Perrin, T. J. Dwyer, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 935.
- [7] J. Sandstrom, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1982**.
- [8] T. G. Traylor, M. J. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3968.
- [9] E. Lindner, Q. Wang, H. A. Mayer, R. Fawzi, M. Steimann, *Organometallics* **1993**, *12*, 1865.
- [10] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 333.
- [11] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Wiley-Inter-science, New York, **1982**, S. 311.
- [12] K. K. Pandey, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 1.
- [13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachin-formationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter An-gabe der Hinterlegungsnummer CSD-58458 angefordert werden.

Fulleren-Oligonucleotid-Konjugate: photoinduzierte sequenzspezifische DNA-Spaltung**

Alexandre S. Boutorine, Hidetoshi Tokuyama, Masashi Takasugi, Hiroyuki Isobe, Eiichi Nakamura und Claude Hélène*

Oligonucleotide binden sowohl an einzelsträngige Nuclein-säuren wie mRNA als auch an doppelsträngige DNA^[1,2]. Durch die Bindung von Oligonucleotiden an eine mRNA kann die Translation dieser Zielsequenz blockiert werden (*Antisense*-Strategie); die Transkription eines bestimmten Gens wird durch die Bildung einer Tripelhelixstruktur verhindert (*Antigen*-Strategie). Werden Oligonucleotide mit reaktiven Substituenten versehen, kann dies an einer Zielsequenz zu irreversiblen Reak-tionen führen^[2]. Durch die Verwendung hydrophober Substi-tuenten ist es möglich, die Aufnahme in biologische Systeme zu verbessern^[3,4]. Neuere Untersuchungen zur Chemie von Buck-minsterfullerenen haben die vielfältigen Reaktionsmöglichkei-ten dieser Verbindungen aufgezeigt und einen Zugang zur An-wendung von Fullerenen geschaffen^[5,6]. Aus den Ergebnissen dreier Arbeitsgruppen^[6–8] geht hervor, daß geeignet modifi-

[*] Prof. C. Hélène, Dr. A. S. Boutorine, Dr. M. Takasugi
Laboratoire de Biophysique, INSERM U201, CNRS UA 481
Muséum National d'Histoire Naturelle
43 Rue Cuvier, F-75005 Paris (Frankreich)
Telefax: Int. +1/40793705

Dr. H. Tokuyama, H. Isobe, Prof. E. Nakamura
Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology
O-Okayama, Meguro-Ku, Tokyo 152 (Japan)

[**] E. N. dankt dem Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur Japans für finanzielle Unterstützung (Grant-in-Aid for Scientific Research No. 06240217), H.T. der japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissen-schaften für ein Postdoktoranden-Stipendium, A. B. der Agence Nationale de Recherche sur le SIDA (ANRS) für ein Forschungsstipendium.