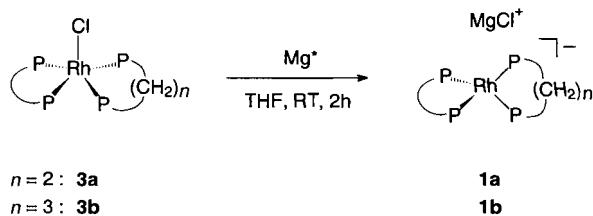


- [7] P. Rivière, M. Rivière-Baudet, C. Courret, J. Satgé, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1974**, *4*, 295–307.
- [8] P. Rivière, M. Rivière-Baudet, J. Satgé in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 2. Aufl. (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Able), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 151.
- [9] Zur Verwendung von Metallkatalysatoren für die Ge-C-Verknüpfung siehe: a) S. Kobayashi, S. Cao, *Chem. Lett.* **1993**, 25–28; b) G. Billeb, H. Brauer, W. P. Neumann, M. Weisbeck, *Organometallics* **1992**, *11*, 2069–2074; c) T. Tsumaraya, W. Ando, *ibid.* **1990**, *9*, 869–871.
- [10] a) M. F. Lappert, R. S. Rowe, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 267–292; b) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. C. Misra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 863–864.
- [11] K. E. Litz, K. H. Henderson, R. W. Gourley, M. M. Banaszak Holl, *Organometallics* **1995**, *14*, 5008–5010.
- [12] Synthese und Charakterisierung von $[(Et_3P)_2Pt(CO)_2]$: P. Chini, G. Longoni, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1542–1546.
- [13] Der Komplex **5** wurde in einem abgeschmolzenen Röhrchen NMR-spektroskopisch charakterisiert: 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.63$ (m, 12 H, CH_2CH_3), 1.00 (m, 18 H, CH_2CH_3), 1.10 (m, 2 H, CH), 0.43 (s, 36 H, $SiCH_3$); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 41.78$ (m, CH), 23.50 (m, CH_2CH_3), 9.14 (m, CH_2CH_3), 4.12 (s, $SiCH_3$); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 31.31$ (s; w, Pt-Satelliten), $^1J(Pt,P) = 3478$ Hz; $^{19}Pt\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -4406$ (t, $^1J(Pt,P) = 3484$ Hz).
- [14] D. R. Fahey, J. E. Mahan *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2501–2508.
- [15] Zur Synthese der Germylene siehe: a) M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2004–2009; b) T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *ibid.* **1986**, 1551–1556; c) D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 261–262.
- [16] Kristallstrukturanalyse von **7a**: Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1375.0(1)$, $b = 1818.9(2)$, $c = 2136.9(2)$ pm, $\beta = 107.17(1)$ °, $V = 5.1062(8)$ nm 3 , $Z = 4$, $\mu(Mo_K) = 1.147$ mm $^{-1}$; 12382 gemessene Reflexe, $2\theta_{max} = 52$ °, $T = 178$ K, empirische Absorptionskorrektur (XABS2), 9977 unabhängige Reflexe, mit voller Matrix gegen F^2 verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome auf berechneten Lagen verfeinert; $R1 = 0.039$, $wR^2 = 0.0534$ ($I > 2\sigma I$); $R1 = 0.1021$, $wR^2 = 0.0612$ (alle Daten). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100028“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [17] Daß das *cis*-Isomer **4** gegenüber reduktiver Eleminierung von H₂ stabil ist, ist überraschend [11].
- [18] D. F. Shriver, M. A. Dredzon, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 3. Aufl., Wiley, New York, 1986.

ganden koordiniert sind, wie beispielsweise $K[(F_3P)_4Rh]$,^[13] $Na[(Ph_3P)_2(CO)_2Rh]$,^[14] und $Li[(triphos)(CO)Rh]$ (triphos = {2-[Diphenylphosphano)methyl]-2-methylpropan-1,3-diyli}bis(diphenylphosphan)).^[5] Die Reduktion von $[(Me_3P)_4RhCl]$ mit Na/Hg führt im Gegensatz dazu zur Bildung des Heterodimetall-Clusters $[(Me_3P)_2Hg_6Rh_4]$.^[16] Wir berichten nun über die Synthese, die spektroskopischen Eigenschaften und die Reaktivität von Dimetall-Komplexen des Typs $[(P_2)_2Rh][MgCl]$ (**1a**, **b**) (P_2 = zweizähniger Phosphan-Chelatligand: $Ph_2P(CH_2)_nPPh_2$, $n = 2$, **2a**; $n = 3$, **2b**), die Rhodium in der Oxidationsstufe –1 enthalten und die die ersten Beispiele einer neuen Klasse stark nucleophiler Übergangsmetallkomplexe sind, die man als „Grignard-analoge“ Rhodium-Phosphan-Komplexe bezeichnen kann.^[7, 8]

Eine THF-Suspension des gelben Chloro-Komplexes $[(2a)_2RhCl]$ ^[19] **3a** reagiert glatt mit speziell aktiviertem Magnesium (Mg^*)^[10] im Überschuß bei Raumtemperatur zu einer dunkelroten Lösung von **1a** (Schema 1). **3a** verschwindet voll-



Schema 1. Synthese der „Grignard-analogen“ Rhodium-Phosphan-Komplexe $[(P_2)_2Rh][MgCl]$ **1a**, **b** aus den entsprechenden Chloro-Komplexen **3a**, **b** und aktivem Magnesium (Mg^*). Die Phosphan-Chelatliganden sind stark schematisiert wiedergegeben; nur bei einem Liganden sind die Methylengruppen eingezeichnet, und die Phenylsubstituenten an den Phosphoratomen wurden weggelassen. RT = Raumtemperatur.

ständig binnen 2 h unter Verbrauch exakt eines Äquivalents Mg^* , wobei unter diesen Bedingungen keine weiteren Reaktionen erfolgen. Kontrolle des Reaktionsverlaufs mit $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie (81.01 MHz, RT)^[11] belegt die eindeutig verlaufende Bildung von **1a**, charakterisiert durch ein Dublett leicht verbreiterter Linien um $\delta = 62.0$ mit einer Kopplungskonstanten $J(Rh,P) = 197$ Hz.^[12] Obwohl keine direkt vergleichbaren Daten gefunden werden können, wird die Zuordnung dieses Signals zu **1a** durch die identischen Trends bei den Verbindungen $[(2a)_2RhX]$ ($X = Cl, H, MgCl$) und $[(triphos)(CO)RhX]$ ($X = Cl, H, Li$)^[5, 13] gestützt (Tabelle 1).

Nach Filtration kann durch Zugabe von Pentan ein THF-Solvat von **1a** aus der Reaktionsmischung gefällt werden. Dieser dunkelrote mikrokristalline Feststoff (Schmp. 110–113 °C) erweist sich als extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich.^[14] Das IR-Spektrum dieses Materials zeigt das Fehlen der charakteristischen Banden für die Rh-Cl- und Rh-H-Einheiten von **3a**.

Tabelle 1. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Daten [a] der Komplexe $[(2a)_2RhX]$ ($X = Cl$, **3a**, $X = H$, **4a**, $X = MgCl$, **1a**) und verwandter Komplexe $[(triphos)(CO)RhX]$ ($X = Cl, H, Li$).^[5]

	$X = Cl$	$X = H$	$X = M$
$[(2a)_2RhX]$	3a $\delta = 58.2$, d, $J = 133$ Hz	4a $\delta = 56.7$, d, $J = 143$ Hz	1a , $M = MgCl$ $\delta = 62$, d, br. $J = 197$ Hz
$[(triphos)(CO)RhX]$	[b] $\delta = 3.0$, d, $J = 107$ Hz	[c] $\delta = 16$, d, $J = 116$ Hz	[b], $M = Li$ $\delta = 21.4$, d, $J = 155$ Hz

[a] Alle Werte in $[D]_8$ THF bestimmt. [b] Lit. [5]. [c] Lit. [13].

„Grignard-analoge“ Rhodium-Phosphan-Komplexe **

Borislav Bogdanović,* Walter Leitner,* Christian Six, Ursula Wilczok und Klaus Wittmann

Professor Jack Halpern gewidmet

In einkernigen Rhodium-Phosphan-Komplexen liegt das Übergangsmetallzentrum hauptsächlich in der Oxidationsstufe I oder III vor.^[11] Obwohl das Anion $[(Me_3P)_4Co]^-$ seit langem bekannt ist,^[12] sind ähnliche Rhodium-Verbindungen bislang auf Fälle beschränkt, in denen gleichzeitig stark π -acide Li-

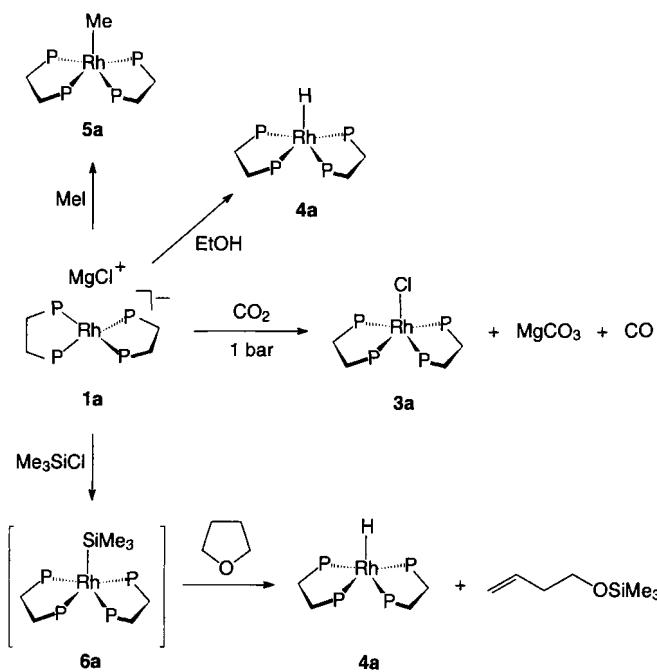
[*] Prof. B. Bogdanović, Priv.-Doz. Dr. W. Leitner, C. Six, U. Wilczok, K. Wittmann
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1
D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. +208/3062980
E-mail: leitner@mpi-muelheim.mpg.de

[**] CO_2 -Aktivierung, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Besonderer Dank gilt der Degussa AG für eine Chemikalienspende von Rhodium[II]-chlorid-Hydrat. W. L. dankt Prof. K. Jonas für hilfreiche und anregende Diskussionen, E. Janssen für die Leitfähigkeitsmessungen und Dr. U. Kolb für die EX-AFS-Untersuchungen. – 9. Mitteilung: K. Angermund, W. Baumann, E. Dinjus, R. Fornika, H. Görsl, M. Kessler, C. Krüger, W. Leitner, F. Lutz, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, im Druck.

(353 cm^{-1}) und **4a** (1897 cm^{-1}), und weist eine neue Bande für die Mg–Cl Schwingung bei 321 cm^{-1} auf.

Die Reaktion von **3b** mit Mg^* verläuft analog zu **1b**, das bei 121.06 MHz und Raumtemperatur ähnliche ^{31}P -NMR-Daten wie **1a** (δ ca. 24.8, sehr breites Dublett, J ca. 170 Hz) liefert. Erste Untersuchungen zeigen, daß die NMR-Spektren von **1a** und **1b** in hohem Maße von Feldstärke, Temperatur und Konzentration abhängig sind, was einen intermolekularen dynamischen Austauschprozeß in Lösung nahelegt. Die extrem hohe Leitfähigkeit von **1a** und **1b** bei Raumtemperatur^[15] unterstützt deren Formulierung als Solvens-getrenntes Ionenpaar mit tetraedrischer Koordination am d^{10} -Übergangsmetallzentrum der $[(\text{P}_2)_2\text{Rh}]^-$ -Einheit,^[2] die unter diesen Bedingungen mit einer kovalenten Dimetall-Spezies mit Fünffachkoordination im Gleichgewicht stehen könnte.^[16] Andere denkbare Prozesse wie Schlenk-analoge Gleichgewichte können nicht ausgeschlossen werden.

Die Grignard-analoge Reaktivität der Komplexe **1a** (Schema 2) und **1b** spiegelt deutlich die hohe Nucleophilie der Rhodiumzentren wieder und gibt somit einen weiteren zweifelsfreien



Schema 2. Reaktivität des „Grignard-analogen“ Rhodium-Komplexes **1a** gegenüber Elektrophilen und Kohlendioxid. – Alle Reaktionen wurden in THF oder $[\text{D}]_8\text{THF}$ bei Raumtemperatur durchgeführt.

Hinweis auf die Richtigkeit der Formulierung als $[(\text{P}_2)_2\text{Rh}] [\text{MgCl}]$. Vorsichtige Protolyse mit stöchiometrischen Mengen EtOH führt in beiden Fällen zur quantitativen Bildung der Hydrid-Komplexe **4a** bzw. **4b**. Methylierung von **1a** mit Methyl-Iodid liefert den Rhodium-Komplex **5a**, der einfach von den Magnesiumsalzen abgetrennt und in 76% Ausbeute isoliert werden kann.^[17, 18]

Die Reaktion Grignard-analoger Phosphan-Komplexe mit R_3SiX sollte prinzipiell einen Zugang zu Dimetall-Phosphan-Komplexen mit unverbrückten Rh–Si-Einheiten bieten. Diese Verbindungsklasse hat in den letzten Jahren beträchtliches Interesse gefunden.^[19, 20] Bei der Reaktion von **1a** mit Me_3SiCl bei Raumtemperatur beobachtet man allerdings nur die quantitative Bildung des Hydrid-Komplexes **4a**. GC-Analyse der

flüchtigen Bestandteile belegt die gleichzeitige Anwesenheit des Trimethylsilyl ethers von 1-Butenol. Wir werten dies als Hinweis auf die zwischenzeitliche Bildung des Komplexes $[(\text{P}_2)_2\text{RhSiMe}_3] \mathbf{6a}$, der das Solvens THF unter Ringöffnung angreift. Die thermische Instabilität von Komplexen $[(\text{R}_3\text{P})_n\text{RhSiR}_3]$ ($n = 3, 4$) wurde mehrfach beschrieben,^[19] doch Aizenberg und Milstein konnten erst kürzlich Komplexe vom Typ $[(\text{Me}_3\text{P})_4\text{RhSiR}_3]$ darstellen, die eine zwar begrenzte, aber definierte Lebenszeit in THF bei Raumtemperatur aufweisen.^[20c]

Die Komplexe **1a** und **1b** sollten zudem nach Floriani und Mitarbeitern ideal für die Aktivierung von CO_2 geeignet sein, da sie sowohl ein sehr elektronenreiches als auch elektronenarmes Metallzentrum enthalten.^[21, 22] Bei Austausch der Argon-Atmosphäre über einer THF-Lösung von **1a** gegen CO_2 bildet sich spontan ein gelber Niederschlag, der aus einem annähernd äquimolaren Gemisch von **3a** und MgCO_3 besteht. Die überstehende Lösung enthält ebenfalls geringe Mengen **3a**, welches also das einzige phosphorhaltige Produkt der Reaktion ist. Markierungsexperimente mit $^{13}\text{CO}_2$ in Verbindung mit GC/MS-Analyse der gasförmigen Produkte bestätigen die gleichzeitige Bildung von ^{13}CO . Die Nettobilanz der Reaktion beinhaltet demzufolge die Umwandlung zweier Moleküle CO_2 zu CO und CO_3^{2-} . Diese Reaktion wird bei Übergangsmetallen, die Kohlendioxid über das Lewis-saure Kohlenstoffzentrum angreifen, häufig beobachtet.^[21a, c] Im vorliegenden Fall stellt das stark nucleophile Rhodium-Zentralatom die beiden für diesen Prozeß notwendigen Elektronen zur Verfügung.

Da bei dieser Reaktion das Ausgangsmaterial **3a** für die Bildung von **1a** regeneriert wird, wurde geprüft, ob sich auf Basis dieses Prozesses ein katalytischer Kreislauf realisieren lässt. Die Umwandlung des Chloro-Komplexes **3a** zu **1a** durch Mg^* im Überschuß erwies sich unter 1 atm CO_2 jedoch als wenig effektiv, so daß nur drei katalytische Cyclen nach 24 h erhalten wurden. Diese Reaktion beinhaltete erstmals eine homogenkatalytische Reduktion von CO_2 zu CO an einem Übergangsmetall, bei der die beiden Reduktionsäquivalente von einem Hauptgruppenelement und nicht durch photo- oder elektrochemische Prozesse bereitgestellt werden.^[21b] Dabei handelt es sich unseres Wissens nach um das erste Beispiel eines nicht-elektrochemischen katalytischen Prozesses basierend auf der Umwandlung von Rhodium(–I)- und Rhodium(I)-Zentralatomen, die ausschließlich Phosphan-Liganden in der Koordinationsphäre aufweisen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, daß Übergangsmetall-Phosphan-Komplexe wie **3** mit Mg^* zu definierten molekularen Verbindungen **1** mit stark nucleophilen Rhodiumzentren mit negativer Oxidationszahl reagieren. Die Phosphan-Liganden am Metallzentrum dienen als nützliche Sonden für die Untersuchung der Struktur und Reaktivität dieser Spezies in Lösung. Basierend auf ihrer Zusammensetzung und ihrem chemischen Verhalten können Verbindungen vom Typ **1** als Grignard-analoge Übergangsmetall-Phosphan-Komplexe bezeichnet werden. Ihr Einsatz als vielseitige Reagenzien, etwa in der Synthese weiterer Heterodimetall-Komplexe und in katalytischen Prozessen läßt eine große Bandbreite möglicher Anwendungen dieser Verbindungsklasse erwarten.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon in ausgeheizten Glasgeräten nach der üblichen Schlenk-Technik durchgeführt. THF und $[\text{D}]_8\text{THF}$ wurden vor Gebrauch von Anthracenmagnesium·3THF abdestilliert. NMR-Spektren wurden in abgeschmolzenen Röhrchen oder in Röhrchen mit J. Young Hahn aufgenommen.

$[(\text{P}_2)_2\text{Rh}] [\text{MgCl}] \mathbf{1a}$: Zu einer Suspension von **3a** (2.41 g, 2.59 mmol) in 80 mL THF wurde Mg^* (0.65 g, 24.8 mmol) gegeben und die Mischung bei Raumtemperatur gerührt. Nach 2 h wurde die Lösung filtriert und zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde in 10 mL THF aufgenommen; Zugabe von Pentan (5:1 v/v) er-

gab **1a** · x THF (2.73 g) als dunkelroten, mikrokristallinen Feststoff. Analytische Daten sind in Tabelle 1 und im Text zusammengefaßt. Komplex **1b** wurde in kleinem Maßstab (**3b**: 0.57 g) nach gleicher Vorschrift synthetisiert.

Eingegangen am 18. September,
veränderte Fassung am 6. November 1996 [Z 9565]

Stichworte: Anorganische Grignard-Reaktionen · Homogene Katalyse · Kohlendioxid-Aktivierung · P-Liganden · Rhodium

- [1] P. R. Sharp in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 8 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, 1995.
- [2] R. Hammer, H. F. Klein, *Z. Naturforsch. B* **1977**, *32*, 138.
- [3] J. F. Nixon, B. Wilkins, D. A. Clement, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1993.
- [4] a) L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 274; b) G. M. Intille, M. J. Braithwaite, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 645.
- [5] G. G. Johnston, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, C51.
- [6] R. A. Jones, F. Mayor Real, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hoursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 126.
- [7] Der Begriff „anorganische Grignard-Reagentien“ wird häufig auf Dimetall-Komplexe $[L_2MMgCl]$ beschränkt, bei denen röntgenstrukturanalytische Daten eine direkte M-Mg-Bindung nahelegen, beispielsweise a) H. Felkin, G. Swierczewski, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2735; b) H. Felkin, P. J. Knowles, B. Meunier, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *146*, 151; c) S. G. Davies, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1510; d) K. Jonas, G. Koepe, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 923; viele Übergangsmetall/Magnesium-Komplexe mit Carbonyl-Liganden weisen jedoch verbrückte M(μ -CO)Mg-Einheiten anstelle direkter M–Mg-Wechselwirkungen auf: e) G. B. Vicker, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2087; f) S. W. Ulmer, P. M. Skarstad, J. M. Burlitch, R. E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4469; g) J. L. Detrich, R. Konečný, W. M. Vetter, D. Doren, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *ibid.* **1996**, *118*, 1703; wir bevorzugen es daher, die Bezeichnung „anorganische Grignard-Reagentien“ wegen der Analogie zu organischen Grignard-Reagentien hinsichtlich Zusammensetzung, Synthese und Reaktivität zu verwenden.
- [8] Liganden-freie „anorganische Grignard-Reagentien“: a) L. E. Aleandri, B. Bogdanović, P. Bons, C. Dürr, A. Gaidies, T. Hartwig, S. Huckett, M. Lagarden, U. Wilczok, R. A. Brand, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1153; b) L. E. Aleandri, B. Bogdanović, C. Dürr, D. J. Jones, J. Rozière, U. Wilczok, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 600.
- [9] A. Sacco, R. Ugo, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3274.
- [10] a) E. Bartmann, B. Bogdanović, N. Janke, S. Liao, K. Schlichte, B. Spliethoff, J. Treber, U. Westeppe, U. Wilczok, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1517; b) Kommerziell erhältlicher Mg-Staub (250 mesh) reagiert bei Aktivierung mit Ultraschall, doch die Reaktion verläuft schleppend und führt zur vermehrten Bildung von Nebenprodukten.
- [11] Zur Verwendung der Kationen $[(2a)_2Rh]^+$ und $[(2b)_2Rh]^+$ als leicht detektierbare Sonden in NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei der katalytischen Hydrierung von CO₂ siehe: T. Burgemeister, F. Kastner, W. Leitner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 739.
- [12] Das entsprechende Signal beinhaltet etwa 90% der gesamten Intensität im ³¹P-NMR-Spektrum, wobei das einzige andere nachweisbare Produkt das Hydrid **4a** ist [9]. Dieses Nebenprodukt resultiert sehr wahrscheinlich aus unvermeidbaren Spuren an Wasser oder MgH₂. Über Deuterierungsexperimente konnte THF als Hydridquelle ausgeschlossen werden. In separaten Experimenten wurde gezeigt, daß **4a** inert gegenüber Mg* ist.
- [13] J. Ott, L. M. Venanzi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 89.
- [14] Bis dato vereitelt die extreme Empfindlichkeit der Substanz alle Versuche, das Anion $[(2a)_2Rh]^{-}$ über ESI-MS nachzuweisen. Diese Tatsache hat außerdem, in Verbindung mit der Neigung der Komplexe variable Mengen THF zu binden, eine exakte Elementaranalyse verhindert. Die Elementverhältnisse aus diesen Analysen stimmen jedoch für **1a** und **1b** gut mit Mg:Rh:Cl:P = 1:1:1:4 überein.
- [15] **1a**: 3.40×10^{-4} S (THF, $c = 0.06$ mol L⁻¹, RT); **1b**: 5.42×10^{-4} S (THF, $c = 0.04$ mol L⁻¹, RT).
- [16] Da die Qualität der Kristalle bisher keine röntgenstrukturanalytische Untersuchung ermöglichte, versuchten wir Hinweise über eine Rh-Mg-Wechselwirkung im festen Zustand durch EXAFS-Untersuchungen zu erhalten. Testberechnungen mit FEFF zeigen jedoch, daß ein Mg-Rückstreuer im Abstand um oder unterhalb 3.5 Å aufgrund seiner geringen Beeinflussung der $\chi(k)/k^3$ -Funktion anhand der experimentellen Daten weder ausgeschlossen noch bestätigt werden kann.
- [17] Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für **5a** ([D]₆THF, 300 K): ³¹P{¹H}-NMR (81.01 MHz): $\delta = 47.1$ (d, $J(Rh,P) = 140$ Hz); ¹H-NMR (200.13 MHz): $\delta = -0.89$ (qd, $J(P,H) = 4.8$ Hz, $J(Rh,H) = 1.6$ Hz, Rh-CH₃).

- [18] Zur Synthese von $[(Me_3P)_4RhMe]$ via klassischer Halogenid-Substitutionsreaktion siehe Lit. [6] und R. T. Price, R. A. Andersen, E. L. Muetterties, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 407.
- [19] a) F. L. Joslin, S. R. Stobart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 504; b) D. L. Thorn, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2017; c) G. P. Mitchell, T. D. Tilley, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1995**, *14*, 5472.
- [20] a) M. Aizenberg, D. Milstein, *Science* **1994**, *265*, 359; b) M. Aizenberg, R. Goikham, D. Milstein, *Organometallics* **1996**, *15*, 1075; c) M. Aizenberg, D. Milstein, *10th International Symposium on Homogeneous Catalysis*, Princeton, 11.–16. August 1996, PP-B45.
- [21] a) A. Behr, *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, VCH, Weinheim, 1988; b) W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2207; c) W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 257.
- [22] G. Fachinetti, C. Floriani, P. F. Zanazzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7405.

Komplexierung von 1,2-Dicarbododecaboran(12) unter Bildung eines supramolekularen Verbandes**

Rodney J. Blanch,* Mark Williams, Gary D. Fallon, Michael G. Gardiner, Rana Kaddour und Colin L. Raston*

Das Potential der seit mehr als dreißig Jahren bekannten Carborane *o*-, *m*- und *p*-C₂B₁₀H₁₂ [1,2-, 1,7-, bzw. 1,12-Dicarbododecaboran(12)] zur Synthese von Makromolekülen und supramolekularen Verbänden ist erst vor kurzem untersucht worden.^[1–4] Dabei wurden Verknüpfungen der Käfige über die Kohlenstoffzentren durch organische Gruppen^[1,2] und über Metallzentren sowie Einschlüsse von *o*-C₂B₁₀H₁₂ in α -, β - oder γ -Cyclodextrinen als 2:1- und 1:1-Komplexe in wäßrigen Medien beschrieben.^[4] Bei den 2:1-Komplexen ist das Carboran von den beiden Wirtmolekülen eingeschlossen, während bei den 1:1-Komplexen polymere Strukturen vorherrschen können, in denen beide Seiten jedes Cyclodextrinmoleküls mit Carboranen wechselwirken. Die unterschiedlichen Dipolmomente der drei Carborane könnten bei der Entwicklung von Gast-Wirt-Komplexierungsmethoden zur Reinigung der Carborane nützlich sein. Mit konventionellen chromatographischen Techniken lassen sich *p*- und *m*-Isomer nur schwer trennen.^[5]

Bedenkt man die strukturelle Ähnlichkeit dieser Cluster mit Buckminsterfullerenen C₆₀, so ist überraschend, daß es nur wenige Einschlüsse von Carboranen gibt, von C₆₀ dagegen eine ganze Reihe.^[6, 7] Carborane und C₆₀ sind thermisch bemerkenswert stabile, ikosaedrische Cluster, deren Durchmesser sich mit ca. 8 bzw. 10.0 Å nicht sehr voneinander unterscheiden. Von den drei Carboranen ist allerdings nur das *para*-Isomer wie C₆₀ im Grundzustand nicht polarisiert.

Wir berichten hier über die Komplexierung des *ortho*-Carborans mit dem starren, schalenförmigen Cyclotrityralyren (CTV)^[8, 9] und dessen symmetrisch triallylsubstituierten Analogon CTV' in nichtwässrigen Medien (Schema 1),^[10] die beide mit C₆₀ komplexieren.^[6] CTV bildet mit *o*-C₂B₁₀H₁₂ im Kristall

[*] Dr. R. J. Blanch
School of Chemistry
University College
UNSW, ADFA Northcott Drive, Canberra ACT 2600 (Australien)

Prof. C. L. Raston, Dr. G. D. Fallon, Dr. M. G. Gardiner
Department of Chemistry, Monash University

Clayton, Melbourne Victoria 3168 (Australien)
Telefax: Int. + 3/9905 4597

E-mail: c.raston@sci.monash.edu.au

Dr. M. Williams, R. Kaddour

Department of Chemistry, University of Western Sydney, Nepean

[**] Diese Arbeit wurde vom Australien Research Council unterstützt.