Clusterkomplexe $[M_2Rh(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_8]$ mit triangularem Metallgerüst RhM_2 (M = Mn, Re; M_2 = MnRe): Synthese, Struktur, Ringöffnungen und Katalysatoreigenschaften für die Isomerisierung und Hydroformylierung von 1-Hexen

H.-J. Haupt*, R. Wittbecker und U. Flörke

Paderborn, Anorganische und Analytische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 19. September 2000.

Professor Herbert Jacobs zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. In äquimolaren Stoffmengen reagierten die Salze $PPh_4[M_2(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_8]$ und $[Rh(COD)][ClO_4]$ bei –40 bis –15 °C in Gegenwart von $CO_{(g)}$ in CH_2Cl_2/Methanol-Lösung unter Freisetzung von $PPh_4[ClO_4]$ zu Intermediaten. Letztere bilden in einer selektiven Reaktion die mit 46 Valenzelektronen einfach ungesättigten Titelverbindungen $[M_2Rh(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_8]$ (M = Re **1**, Mn **2**; M_2 = MnRe **3**) in Produktausbeuten >90%; analog wurden Derivate mit PPh_2-Brückengruppen zugänglich (M = Re **4**, Mn **5**). Von den Clustern wurde die Molekülstruktur von **2** durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Durch Austausch des labil koordinierten Carbonylliganden am Rhodium-Atom gegen ausgewählte tertiäre und sekundäre Phosphane in Lösungen bei <0 °C entstanden die Substitutionsprodukte $[M_2RhL(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_7]$ (M = Re: L = PMe_3 **6**, $P(n\text{-}Bu)_3$ **7**, $P(n\text{-}C_6H_4SO_3Na)_3$ **8**, $HPCy_2$ **9**, $HPPh_2$ **10**, $HPMen_2$ **11**. M_2 = MnRe: L = $HPCy_2$ **12**) nahezu quantitativ. Solche Dimanganrhodium-Zwischenverbindungen mit sekundären Phosphanen lagerten sich in einer Folgereaktion zu den ringgeöffneten Komplexen $[MnRh(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}H)(CO)_5Mn(\mu\text{-}PR_2)(CO)_4]$ (M = Mn: R = Cy **13**, Ph **14**, Men **15**) um. Die Molekülstruktur von **13**, welche in Lösung in der ^{31}P-NMR-Zeitskala fluxional ist, wurde röntgenographisch geklärt. Alle erhaltenen Produkte wurden stets durch υ(CO)- und ^{1}H- und ^{31}P-NMR-spektroskopische Messungen charakterisiert. Von den Reaktanden eines Hydroformylierungsprozesses ergab $CO_{(g)}$ mit **1** und **2** in verschiedenen Lösemitteln bei 20 °C unter reversibler Ringöffnung die valenzgesättigten Komplexe $[MRh(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_7M(CO)_5]$ (M = Re **16**, Mn **17**), während $CO_{(g)}$ und das ringgeöffnete **13** gleichfalls reversibel zu $[MnRh(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}H)(CO)_6Mn(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_4]$ (**18**) führte. Sowohl die Molekülstruktur von **17** als auch von **18** wurde röntgenographisch ermittelt. Lösungsuntersuchungen in druckfesten Reaktionsgefäßen sicherten für Wasserstoff und **1**–**2** anhand von υ(CO)-IR- und ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Daten in $CDCl_3$ bzw. THF-d_8-Lösungen bei 20 °C überraschend eine heterolytische Wasserstoffspaltung zu Produktanionen $[M_2Rh(\mu\text{-}CO)(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_9]^-$ (M = Re, Mn), welche auch durch Umsetzungen mit $NaBH_4$ entstanden. Schließlich lieferten das Substrat 1-Hexen und **1**–**2** η^2-Verknüpfungen am Rh-Ringatom, deren Stabilität im Gang von Re- zum Mn-Partneratom abnahm. Nach den Resultaten der Katalyseversuche mit **1** und **2** als Katalysatoren entwickelte sich daraus in einer Hydroformylierungsreaktion unter Standardbedingungen ($c_{Kat} = 5.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $c_{1\text{-Hexen}}$ = 1.0 mol/L, $p_{CO} = p_{H2}$ = 2 bar, 50 °C, CCl_3-Lösung) eine bevorzugte Hydroformylierung für **1** und eine Isomerisierung von 1-Hexen für **2**. Beispielsweise wurden für **1** die Produkte n-Heptanal und 2-Methylhexanal mit dem TOF-Wert von 246 [h^{-1}] (n/iso = 3.4) und die isomeren c,t-Hexene mit dem Wert von 241 [h^{-1}] beobachtet. Demgegenüber lagen solche Werte für **2** bei 55 [h^{-1}] (n/iso = 3.6) und 473 [h^{-1}]. Durch eine Triphenylphosphansubstitution von **1** wurde die Hydroformylierungsaktivität um 20% gesteigert, wobei sich die Selektivität nur geringfügig verbesserte. Die in industriellen Hydroformylierungsverfahren auftretenden Alkohole und gesättigten Kohlenwasserstoffe als Hydrierungsprodukte wurden nicht gebildet. Der Effekt der Metalle Mangan und Rhenium am Rhodiumreaktionszentrum war kooperativ.

Cluster Complexes $[M_2Rh(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_8]$ with Triangular Core of RhM_2 (M = Re, Mn; M_2 = MnRe): Synthesis, Structure, Ring Opening Reaction, and Properties as Catalysts for Hydroformylation and Isomerisation of 1-Hexene

Abstract. The salts $PPh_4[M_2(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_8]$ and $Rh(COD)[ClO_4]$ were in equimolar amounts reacted at –40 to –15 °C in the presence of $CO_{(g)}$ in CH_2Cl_2/methanol solution under release of $PPh_4[ClO_4]$ to intermediates. Such species formed in a selective reaction the unifold unsaturated 46 valence electrons title compounds $[M_2Rh(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_8]$ (M = Re **1**, Mn **2**; M_2 = MnRe **3**) in yields of >90%; analogeous the derivatives with the PPh_2 bridge could the obtained (M = Re **4**, Mn **5**). From these clusters the molecular structure of **2** was determined by a single crystal X-ray analysis. The exchange of the labil CO ligand attached at the rhodium ring atom in **1**–**3** against selected ter-

* Prof. Dr. H.-J. Haupt
Fachbereich 13, Anorgan. u. Analyt. Chemie
Universität
D-33095 Paderborn
Fax: 00 49-(0) 52 51-60 34 23
e-mail: haupt@chemie.uni-paderborn.de

 © WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69451 Weinheim, 2001 0044–2313/01/627472–484 $ 17.50+.50/0 Z. Anorg. Allg. Chem. **2001**, *627*, 472–484

tiary and secondary phosphanes in solution gave the substitution products $[M_2RhL(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_7]$ (M = Re: L = PMe_3 **6**, P(*n*-Bu)$_3$ **7**, P(*n*-$C_6H_4SO_3Na)_3$ **8**, $HPCy_2$ **9**, $HPPh_2$ **10**, $HPMen_2$ **11**, M_2 = MnRe: L = $HPCy_2$ **12**) nearly quantitative. Such dimanganese rhodium intermediates ligated with secondary phosphanes were converted in a subsequent reaction to the ring-opened complexes $[MnRh(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}H)(CO)_5Mn(\mu\text{-}PR_2)(CO)_4]$ (M = Mn: R = Cy **13**, Ph **14**, Mn **15**). The molecular structure of **13**, which showed in the time scale of the ^{31}P NMR method a fluxional behaviour, was determined by X-ray structure analysis. All products obtained were always characterized by means of υ(CO)Ir, ^1H and ^{31}P NMR measurements. From the reactants of hydroformylation process, $CO_{(g)}$ **1–2** in different solvents afforded at 20 °C under a reversible ring opening reaction the valence-saturated complexes $[MRh(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_7M(CO)_5]$ (M = Re **16**, Mn **17**), whereas the reaction of $CO_{(g)}$ and the ring-opened **13** to $[MnRh(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}H)(CO)_6Mn(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_4]$ (**18**) was as well reversible. The molecular structures of **17** and **18** were determined by X-ray analysis. The υ(CO)IR, ^1H and ^{31}P NMR measurements in pressure-resistant reaction vessels at 20 °C ascertained the heterolytic splitting of hydrogen in the reaction of **1–2** dissolved in $CDCl_3$ or THF-d_8 under formation of product monoanions $[M_2Rh(\mu\text{-}CO)(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_9]^-$ (M = Re, Mn), which also were formed by the reaction of $NaBH_4$ and **1–2**. Finally, the substrate 1-hexene and **1** and **3** gave under the release of the labil CO ligand an η^2-coordination pattern of hexene, which was weekened going from the Re to the Mn neighbor atoms. After the results of the catalytic experiments with **1** and **2** as catalysts, such change in the bonding property revealed an advantageous formation of hydroformylation products for the dirhenium rhodium catalyst **1** and that of isomerisation products of hexene for the dimanganese rhodium catalyst **2**. Par example, **1** generated n-heptanal/2-methylhexanal in TOF values of 246 [h^{-1}] (n/iso = 3.4) and the c,t-hexenes in that of 241 [h^{-1}]. Opposotite to this, **2** achieved such values of 55 [h^{-1}] (n/iso = 3.6) and 473 [h^{-1}]. A triphenylphosphane substitution product of **1** increased the activity of the hydroformylation reaction about 20%, accompanied by an only gradually improved selectivity. The hydrogenation products like alcohols and saturated hydrocarbons known from industrial hydroformylation processes were not observed. The metals manganese and rhenium bound at the rhodium reaction center showed a cooperative effect.

Keywords: Rhodium; Manganese; Rhenium; Cluster compounds; Catalysts

Einleitung

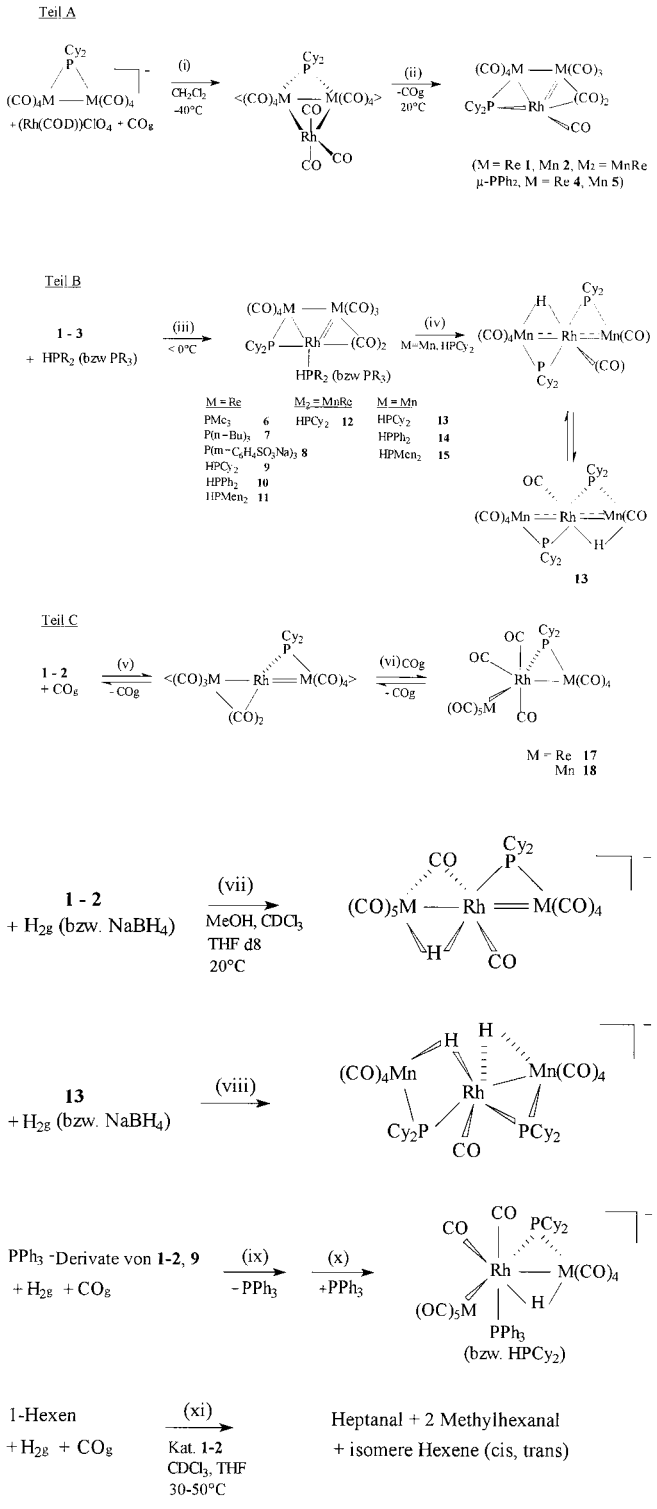
Heterometallische Clusterkomplexe erlauben ein unterschiedliches koordinationschemisches Design von verschiedenen Metallen in Nachbarschaft, um industriell relevante Substrate nach dem Prinzip einer Homogenkatalyse zu verknüpfen. Ein herausragendes Beispiel für die Verwirklichung dieser konzeptionellen Überlegung ist die Hydrierung von Diphenylacetylen zu Z-Stilben (TOF 31 h^{-1}) mit 100% Selektivität in Gegenwart des Katalysators $[Pt_3Ru_6(\mu_3\text{-}H)(\mu\text{-}H)(\mu_3\text{-}PhC_2Ph)(CO)_{20}]$ [1]. Trotzdem sind dafür bis heute weitere Erfolge wegen der Segregation der Metalle selten gewesen [2]. Zur Blockade dieses Effekts wurde deshalb bei unseren Arbeiten zum systematischen Aufbau von heterometallischen Dreiringclusterkomplexen mit M_2Rh-Gerüst (M = Mn, Re) eine Phosphidobrücke in $[M_2RhPPh_3(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_8]$ (Rhodium mit KZ 3) und $[M_2RhPPh_3(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_7]$ (Rhodium mit KZ 6) konstituiert. Von den erhaltenen Verbindungen beider Clustertypen zeigen überraschender Weise nur Verbindungen mit sechsfach koordiniertem Rhodium-Atom eine homogenkatalytische Aktivität für eine Hydroformylierungsreaktion des Substrats 1-Hexen [3]. Da die Komplexe beider Clustertypen durch eine Disproportionierungsreaktion jeweils gemeinsamer Vorläuferkomplexe $[M_2Rh(CO)_2PPh_3(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_8]$ bzw. $[M_2Rh(CO)PPh_3(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_8]$ hervorgingen, war es erforderlich, zur weiteren Charakterisierung des katalytisch wirksamen Clustertyps den bisher unselektiven Zugang zu ändern.

Nachfolgend stellen wir ein entsprechendes Synthesekonzept mit selektiver Reaktion zu den neuen Titelverbindungen $[M_2Rh(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_8]$ ohne einen terminal gebundenen PPh_3-Ligand am Rhodium-Atom, ihre Modifizierbarkeit (Ligandensubstitution, irreversible und reversible Ringöffnung) und typische katalytische Isomerisierungs- und Hydroformylierungseigenschaften für das Substrat 1-Hexen (Standardreaktion) vor. Derartige Katalyseversuche sind ein erster Schritt, um mit heterometallischen Reaktionszentren zukünftig auch multifunktionale ungesättigte Substrate zu hydroformylieren.

Ergebnisse und Diskussion

Präparation

Darstellung der Titelverbindungen $[M_2RhCO(\mu\text{-}PR_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_7]$ (R = Cy: M = Re **1**, Mn **2**, M_2 = ReMn **3**. R = Ph: M = Re **4**, Mn **5**). Zur Synthese dieser heterometallischen Clusterkomplexe werden gemäß Schema 1 (Teil A) im Reaktionsschritt (i) jeweils äquimolare Stoffmengen der Komplexsalze $[Rh(COD)]ClO_4$ und $PPh_4[M_2(\mu\text{-}PR_2)(CO)_8]$ in einer $CO_{(g)}$-gesättigten Dichlormethanlösung bei –40 °C (M = Mn, M_2 = MnRe) und –15 °C (M = Re) zu den koordinativ gesättigten Metallring-Intermediaten $[M_2Rh(CO)_3(\mu\text{-}PR_2)(CO)_8]$ von 48 Valenzelektronen (VE) umgesetzt. Beim Aufwärmen der Reaktionslösungen auf 20 °C reagieren solche Intermediate in einem selektiven Reaktionsschritt (ii) nach Freisetzung eines CO-Liganden zu den einfach ungesättigten Titelverbindungen $[M_2Rh(CO)(\mu\text{-}PR_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_7]$ (46 VE) in Produktausbeuten von ≥ 90% (R = Cy) sowie 75 bis



Schema 1

80% (R = Ph). Die erhaltenen kristallinen Festkörper sind orangefarben (M = Re, M_2 = MnRe) und rot (M = Mn) und luftstabil. Sie sind unzersetzt in wasserfreien Lösemitteln wie n-Hexan, Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Methanol unter Inertgas-Atmosphäre aufzulösen und aufzubewahren. Alle erhaltenen Produkte **1**–**5** sind anhand der im Experimentellen Teil genannten übereinstimmenden spektroskopischen ν(CO)-IR und ^{31}P-NMR-Messdaten durch Vergleich zu identifizieren [3]. Darüber hinaus liegt die vollständige Molekülstruktur von **2** aus röntgenographischer Einkristall-Strukturanalyse (Abb. 1) vor (s. Seite 9). Die Kristalle stammen aus Dichlormethanlösung unter Anwendung der Dampfdruckausgleichsmethode mit Pentan bei 6 °C unter Argonatmosphäre.

Formal erklärt sich die beobachtete Selektivität im Schritt (ii) durch einen Austausch des äquatorialen Triphenylphosphanliganden gegen einen Carbonylliganden in den früher beschriebenen isolierbaren Precursorkomplexen vom Typ $[M_2(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_8Rh(ax\text{-}CO)_2(äq\text{-}PPh_3)]$ (48 VE) mit verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniertem Rh-Ringatom [4]. Leider steht dem letztgenannten experimentellen Reaktionsweg die bekannte Präferenz von Phosphorliganden am Rh(I)-Reaktionszentrum entgegen. Von den naheliegenderweise strukturanalogen Precursorkomplexen $[M_2(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_8Rh(CO)_3]$ ist nur die Dirheniumverbindung beim Erwärmen von –15 °C auf 20 °C und danach im Zeitraum von ca. 1 h anhand des ^{31}P-NMR Signals von 155.3 ppm (d, μ-P) zu beobachten. Letzteres wird zugunsten einer anwachsenden Intensität des Signals von 302.0 ppm (d, μ-P) in **1** aufgehoben. Diese neue Signallage in **1** entsteht durch Öffnung einer Phosphidobrückenbindung an der Dirheniumkante mit nachfolgendem Umklappen der Brückengruppe zum benachbarten Rhodium-Atom und dortiger Schließung unter Freisetzung eines CO-Liganden im Intermediat. Der analoge Reaktionsablauf zu **2** wird durch eine schwächere Verknüpfung der Phosphidobrücke entlang der Dimangankante erleichtert. Deshalb zeigen begleitende chromatographische Analysen schon den vollständigen Umsatz des Intermediats zu **2**, bevor die Temperatur von 20 °C erreicht wird. Im Falle der ReMn-Kante im Intermediat bestehen naturgemäß zwei unterscheidbare Richtungen für die neue Verknüpfung der geöffneten Phosphido-Brückengruppe. Das ^{31}P-NMR Signal von 304.6 ppm (d, μ-P) mit Kopplungskonstanten von 120 Hz in **3**, untermauert durch Vergleich mit derartigen Signalen von **1** und **2**, (**1**, 302.0 ppm, $^1J_{PRh}$ 125 Hz, μ-P und **2** 360.1, $^1J_{PRh}$ 127 Hz, μ-P) zweifelsfrei, dass anschließend die thermodynamisch bevorzugte ReRh-Kante verklammert wird. Die konkurrierende MnRh-Kante erhält eine Π-Bindung mit zweifacher CO-Verbrückung. Letztere ist dort zumindest aus sterischen Gründen vorteilhaft.

Die erwähnte Öffnung der Phosphidobrücke an der homonuclearen Metallkante in den Intermediaten sollte durch eine thermische Aktivierung des in äquatorialer Position angeordneten Carbonylliganden am Rhodium-Atom über einen intramolekularen CO-Ligandenaustausch getriggert werden und damit den se-

lektiven Schritt (ii) bedingen. Im δ-^{31}P-NMR Spektrenvergleich zwischen den analogen Dirhenium- und Dimangan-Clustern wird das Signal der letzteren um 58 ppm (R = Cy) und 54 ppm (R = Ph) tieffeldverschoben; der δ-Wert im MnRe-Cluster **3** gleicht in etwa dem von **1**, übereinstimmend mit dem zu erwartenden geringeren Einfluss durch das Mangancarbonylfragment.

Eigenschaften

Die Modifizierbarkeit der Clusterkomplexe **1**–**3** wird anhand nachfolgend geschilderter Umsetzungen sowohl mit primären und sekundären Phosphanen als auch den Komponenten einer Hydroformylierungsreaktion ersichtlich. In THF-Lösungen reagieren solche Reaktanden mit derartigen Phosphanen im Molverhältnis von 1 : 1 schon bei Temperaturen < 0 °C unter Substitution des labilen Carbonylliganden am Rh-Ringatom zu Produkten $[M_2RhL(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_7]$ (M = Re, L = PMe_3 **6**, P(*n*-Bu)$_3$ **7**, P(m-$C_6H_4SO_3Na$)$_3$ **8**; L = $HPCy_2$ **9**, $HPPh_2$ **10**, $HPMen_2$ **11**; M_2 = MnRe, L = $HPCy_2$ **12**) (Schema 1, Teil B) nahezu quantitativ. Im Falle des Edukts **1** oder **3** bleibt dieser Produkttyp stets das isolierbare kristalline Endprodukt. Dies gilt auch für das bekannte Triphenylderivat von Dimanganrhodium [3]. Jedoch tritt mit einem sekundärem Phosphan für derartige Dimangan-Intermediate nachfolgend eine Umlagerung zu neuen ringgeöffneten Verbindungen vom Typ $[MnRh(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}H)(CO)_5Mn(\mu\text{-}PR_2)(CO)_4]$ (M = Mn, R = Cy **13**, Ph **14**, Men **15**) ein. Diese Umlagerung erfolgt mit dem Phosphan $HPCy_2$ sofort, während bei Verwendung des sterisch noch anspruchsvolleren Phosphans $HPMen_2$ auch das grüne Primärprodukt $[Mn_2Rh(HPMen_2)(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_7]$ mit den δ^{31}P-NMR Werten ($CDCl_3$) von 335.0 (d, μ-P, $^1J_{RhP}$ 141 Hz) und –30.2 (d, P, $^1J_{RhP}$ 204 Hz; $^1J_{PH}$ 325 Hz) isolierbar und durch Vergleich anhand der gemessenen Kopplungskonstanten zu identifizieren ist. Es lagert sich erst bei der erhöhten Reaktionstemperatur von 50 °C zu **15** quantitativ um. Die jeweils den analogen Strukturtyp kennzeichnenden übereinstimmenden ^{31}P-NMR- und ν(CO)-IR-Daten sind für die erhaltenen Verbindungen **6** bis **15** im Experimentellen Teil genannt.

Von den Umlagerungsprodukten der Manganverbindungen wird die Festkörperstruktur von ringgeöffnetem $[MnRh(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}H)(CO)_5Mn(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_4]$ (**13**) in Abbildung 2 gezeigt (s. Seite 10). Das Vorliegen von nur einer Hydridobrücke bedingt zwei unterschiedliche $M(CO)_4$-Einheiten. Jedoch tritt in Lösungen von **13** eine gegenseitige Umlagerung äquivalenter Konfigurationen im Molekül auf (Schema 1, Teil B). Das dynamische Verhalten (Fluxionalität) liegt in der Zeitskala der ^{31}P-NMR-Methode vor. Die beiden (μ-PCy_2)-Brückengruppen in **13** ergeben deshalb lediglich ein Signal als Dublett beim δ-Wert von 224.3 mit einer $^1J_{PRh}$-Kopplungskonstante von 82 Hz. Das ^{1}H-NMR Spektrum zeigt bei δ –11.0 ein Doppeltriplett, welches wegen identischer $^2J_{PH}$- und $^1J_{RhH}$-Kopplungen von je 15 Hz zum Quartett zusammenfällt. Damit erscheinen sowohl beide Phosphoratome als auch die zugehörigen $Mn(CO)_4$-Fragmente in **13** chemisch äquivalent, so dass außer der Umlagerung der Hydridobrücke auch ein gleichzeitiger Platzwechsel des Carbonylliganden in der Rhodiumkoordinationssphäre stattfinden würde. Beides wird bei Tieftemperatur-NMR-Messungen bis –40 °C nicht eingefroren. Möglicherweise sorgt ein alternierender Π-Bindungseffekt entlang der offenkettigen Verknüpfung Mn–Rh–Mn für eine geringe Aktivierungsenergie. Auch für die ringgeöffneten Cluster **14** und **15** mit unterschiedlichen Phosphidobrücken dürfte eine Fluxionalität bestehen, obwohl sie naturgemäß mit den zwei unterschiedlichen Phosphidobrücken zuzuordnenden Resonanzsignalen mit δ-Werten von 200.5 (μ-PCy_2) und 209.0 (μ-$PMen_2$) mit den jeweiligen Paaren von $^1J_{RhP}$- und $^2J_{PP}$-Kopplungskonstanten in **15** nicht augenfällig wird.

Reaktionen mit Komponenten einer Hydroformylierung

Die nachfolgenden Experimente charakterisieren ausgewählte Clusterkomplexe im Reaktionsverhalten gegenüber den Komponenten einer Hydroformylierungsreaktion wie $CO_{(g)}$, $H_{2(g)}$ und 1-Hexen bei Raumtemperatur. So setzt sich in einem Glasautoklaven Kohlenmonoxid (p_{CO} = 2 bar) mit **1** und **2** in methanolischer Lösung unter stufenweiser Aufnahme von zwei Carbonylliganden zu den ringgeöffneten Komplexen $[MRh(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_7M(CO)_5]$ (M = Re **16**, Mn **17**) mit koordinativer Sättigung um. Die auch in anderen Lösemitteln wie $CHCl_3$, CH_2Cl_2 und THF analog verlaufende Reaktion ist reversibel, weil ein Austreiben des $CO_{(g)}$ durch ein Inertgas wie Argon die jeweiligen Edukte zurückbildet (Schema 1, Teil C). Die Titelverbindungen **4**–**5** reagieren analog. Die gemessenen ν(CO)-IR und die ^{31}P-NMR Daten entsprechen einer Ringöffnung. Darüber hinaus liegt die röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur von **17** in Abbildung 3 zum Nachweis der eingetretenen strukturellen Änderungen vor (s. Seite 10).

Im Vergleich zur Zahl aufgenommener CO-Liganden in den Dreiringclustern **1**–**5** erfordert eine schon ringgeöffnete Verbindung wie **13** zur Aufhebung der einen vorhandenen Π-Bindung zwischen Mangan und Rhodium nur einen Carbonylliganden. In Übereinstimmung damit entsteht $[MnRh(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}H)(CO)_6Mn(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_4]$ (**18**) als kristallines rotes Produkt, dessen röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur in Abbildung 4 gezeigt wird (s. Seite 10). Auch diese CO-Aufnahme geschieht reversibel. Das

NMR-Resonanzsignal des Brückenwasserstoffkerns erfährt dabei durch die Änderung mit der Molekülstruktur in der gewinkelten Verknüpfung eine signifikante Hochfeldverschiebung von –11.0 auf –17.6 ppm. Gleichzeitig resultiert die Auflösung des Quartettsignals in das zu erwartende Doppeltriplett mit den Kopplungskonstanten $^2J_{HP}$ von 17.5 Hz und $^1J_{HRh}$ von 12.4 Hz. Verglichen mit dem Edukt hat sich damit die J_{HP}-Kopplung um 2.5 Hz vergrößert und die J_{HRh} um den gleichen Betrag verringert.

Werden die Clusterkomplexe **1** und **2** in einem olefinischen Substrat wie 1-Hexen gelöst und unter Rückfluss 12 h erhitzt, wird jeweils der labile Carbonylligand am Rh-Ringatom substituiert. Von den Produkten $[M_2Rh(\eta_2\text{-Hexen})(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_7]$ ermöglicht das Dirheniumderivat eine chromatographische Abtrennung (Ausbeute 30%), während derartige Bemühungen für das Dimanganderivat dabei einen Zerfall herbeiführen. Das ^{31}P-NMR-spektroskopische Messergebnis von δ 302.0 (d, μ-P; $^1J_{PRh}$ 122 Hz) unterscheidet sich kaum vom Edukt **1**. Daneben zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum die Resonanzsignale der olefinischen Protonen, welche durch Koordination an das Rhodium um 0.8 ppm (CH) bzw. 1.2 ppm (CH_2) hochfeldverschoben sind, verglichen mit freiem 1-Hexen. Diese Signale verbreitern sich durch $^2J_{HP}$-Kopplungen zu einem Multiplett, wodurch eine Zuordnung einzelner Kopplungskonstanten verhindert wird. Inwieweit die Koordination von 1-Hexen eine Pyramidalisierung der olefinischen CH_2- und CH-Gruppen hervorruft, bleibt somit offen, da auch bisherige Versuche zur Zucht von Einkristallen erfolglos waren. Entsprechend durchgeführte Versuche mit Triphenylphosphansubstituierten Derivaten der Edukte **1** und **2** untermauern die Präferenz von Phosphorligandenverknüpfungen am Rhodium. Sie ergeben keine Substitutionsreaktion mit 1-Hexen. Die Beobachtungen zur Stabilität der 1-Hexen-Substitutionsprodukte sind mit einer zunehmenden festeren Verknüpfung der Rhodium-Hexen-Verknüpfung vom leichteren zum schwereren Homologen der Gruppe 7 zu vereinbaren. Für die homogenkatalytisch wirksamen Verbindungen entwickelt sich unter Hydroformylierungsbedingungen daraus für **2** eine bevorzugte Isomerisierungs- und für **1** eine Hydroformylierungsreaktion.

Die Reaktion dargestellter dreikerniger Komplexe mit der bisher fehlenden Komponente Wasserstoff wird exemplarisch für die Verbindungen **1–2**, $[M_2RhPPh_3(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_7]$ (Mn, Re) und **13** behandelt. Die erhaltenen Resultate stammen aus Untersuchungen von THF-d_8- und $CDCl_3$-Lösungen dieser Verbindungen bei Anwesenheit von Wasserstoff (p_{H2} = 2 bar) in NMR-Druckgefäßen einerseits und präparativen Versuchen in Glasautoklaven zur Umsetzung der Verbindungen **1–2** und **13** in Methanollösung mit Wasserstoff (p_{H2} = 2 bar) bei 20 °C innerhalb von 3 h andererseits. Beide Versuchsreihen belegen zur Reaktionsdauer anhand von begleitenden spektroskopischen Messungen (ν(CO)-IR, ^{1}H- und ^{31}P-NMR), dass Wasserstoff mit 1–2 h eine wesentlich längere Reaktionszeit als $CO_{(g)}$, dessen Reaktion nach einigen Sekunden beendet ist, erfordert. Bei den durchgeführten Präparationen scheiden sich jeweils solvathaltige gelbe Feststoffe aus den Lösungen von **1** und **2** ohne Freisetzung von $CO_{(g)}$ ab. Nach der Auflösung dieser abgetrennten Produkte in $CDCl_3$ ergeben sie im Hochfeldbereich des ^{1}H-NMR-Spektrums jeweils ein Signal für den Einbau einer Hydridobrückengruppe (Tabelle 1). Die Integration des jeweiligen Signals gegen die Cyclohexylprotonen der Phosphidobrücke ergibt ein dafür zu forderndes Protonenverhältnis von 1 : 22. Da vorhandene scharfe Signalkonturen in den ^{1}H- sowie ^{31}P-NMR-Spektren einen Paramagnetismus für die Produkte ausschließen, verbleibt nur die Annahme einer überraschenden heterolytischen Spaltung von Wasserstoff in der betrachteten Reaktion zu ringgeöffneten 48 VE-Anionen $[MRh(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_4M(\mu\text{-}CO)(\mu\text{-}H)(CO)_4]^-$ (M = Re, Mn) mit einer hetero-

Tabelle 1 Spektroskopische ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Daten

	δ-^{1}H-NMR ($CDCl_3$): Reaktion mit $H_{2(g)}$
1	–13.5 (m, breit. 1 H, μ-H),
2	–14.0 (dd, $^2J_{HP}$ 20 Hz, $^1J_{HRh}$ 8.3 Hz, 1 H, μ-H)
9	–13.2 (m, breit, 1 H, μ-H)
Derivate $M_2Rh(PPh_3)(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_7$ (THF-d_8)	
M = Re	–11.6 (dt, $^1J_{HRh}$ 13.2 Hz, $^2J_{HP}$ 15.8 Hz, 1H, μ-H)
M = Mn	–12.9 (m, breit, 1 H, μ-H),
	δ-^{1}H-NMR (THF-d_8): Reaktion mit $H_{2(g)}$ und $CO_{(g)}$
M = Re	–10.1 (dt, $^1J_{HRh}$ 14.8 Hz, $^2J_{HP}$ 17.3 Hz, 1 H, μ-H)
M = Mn	–11.4 (m, breit, μ-H)
9	–11.1(dt, $^1J_{HRh}$ 12.2 Hz, $^2J_{HP}$ 18.3 Hz, 1 H, μ-H)
13	–12.0 (m, breit, 1 H, μ-H)
	–13.2 (dd, $^1J_{HP}$ 10.5 Hz, $^2J_{HP}$ 23.9 Hz, 1 H, μ-H) in $CDCl_3$-Lösung
	δ-^{31}P-NMR ($CDCl_3$): Reaktion mit $H_{2(g)}$
1	196.2 (d, $^1J_{PRh}$ 93.6 Hz, μ-P)
2	252.9 (d, $^1J_{PRh}$ 103 Hz, μ-P)
9	144.6 (dd, $^1J_{(\mu\text{-}P)Rh}$ 89 Hz, $^2J_{(\mu\text{-}P)P}$ 182 Hz, 1 P, μ-P),
	15.9 (dd, $^1J_{PRh}$ 121 Hz, $^2J_{P(\mu\text{-}P)P}$, 1 P, P)
Derivate (wie oben) in THF-d_8-Lösung	
M = Re	152.9 (dd, $^1J_{(\mu\text{-}P)Rh}$ 86 Hz, $^2J_{(\mu\text{-}P)P}$ 185 Hz, 1 P, μ-P),
	30.2 (dd, $^1J_{PRh}$ 130 Hz, $^2J_{P(\mu\text{-}P)}$ 185 Hz, 1 P, P)
M = Mn	206.1 (dd, $^1J_{(\mu\text{-}P)Rh}$ 102 Hz, $^2J_{(\mu\text{-}P)P}$ 195 Hz, 1 P, μ-P),
	33.2 (dd, $^1J_{PRh}$ 128 Hz, $^2J_{P(\mu\text{-}P)}$ 195 Hz, 1 P, P)
	δ-^{31}P-NMR (THF-d_8): Reaktion mit $CO_{(g)}$ und $H_{2(g)}$,
M = Re	149.8 (dd, $^1J_{(\mu\text{-}P)Rh}$ 65 Hz, $^2J_{(\mu\text{-}P)P}$ 179 Hz, 1 P, μ-P),
	39.7 (dd, $^1J_{PRh}$ 92 Hz, $^2J_{(\mu\text{-}P)}$ 179 Hz, 1 P, P)
M = Mn	206.1 (dd, $^1J_{(\mu\text{-}P)Rh}$ 66 Hz, $^2J_{(\mu\text{-}P)P}$ 173 Hz, 1 P, (μ-P),
	43.3 (dd, $^1J_{RRh}$ 93 Hz, $^2J_{P(\mu\text{-}P)}$ 178 Hz, P)
9	130.0 (dd, $^1J_{(\mu\text{-}P)Rh}$ 67 Hz, $^2J_{(\mu\text{-}P)P}$ 168 Hz, 1 P, μ-P),
	30.8 (dd, $^1J_{PRh}$ 89 Hz, $^2J_{P(\mu\text{-}P)}$ 167 Hz, 1 P, P)
13	194.8 (dd, $^1J_{(\mu\text{-}P)Rh}$ 67 Hz, $^2J_{(\mu\text{-}P)P}$ 167 Hz, 1 P, μ-P),
	22.5 (dd, $^1J_{PRh}$ 89 Hz, $^2J_{P(\mu\text{-}P)}$ 166 Hz, 1 P, P)
	205.2 (d, $^1J_{(\mu\text{-}P)Rh}$ 62 Hz, 1 P, μ-P), 43.6 (s, 1 P,P) in $CDCl_3$-Lösung

metallischen *Π*-Bindung gemäß dem Strukturvorschlag in Schema 1 (Teil C (vii)). Diese Wasserstoffspaltung wird durch die erhaltenen analogen ^1H- und ^{31}P-NMR-Daten der Reaktanden in THF-d_8-Lösung unterstützt und letztlich durch die Entstehung der gleichen Produktanionen aus **1** und **2** mit $NaBH_4$ in THF-d_8 bewiesen. Allein ohne Hinweis aus dem ^1H-NMR Spektrum ist der Verbleib des entstandenen Protons. Letzteres ist wegen eines bekannten schnellen Austauschs mit Protonen von Methanol nicht ganz unerwartet. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass in den Fällungsprodukten ein solvatisiertes Kation vorliegt und polare Lösemittel die heterolytische Wasserstoffspaltung unterstützen [5]. Das Vorhandensein eines Wasserstoffbrückenliganden ist durch Vergleich der gemessenen δ-Werte unstrittig. Für den Dimanganrhodium-Komplex lässt sich die Zuordnung der Kopplungskonstanten mit $^2J_{HP}$ von 20.5 Hz und $^1J_{HRh}$ von 8.3 Hz durch Vergleich mit denjenigen vom CO-Sättigungsprodukt **13** zur Absicherung einer Ringöffnung und des μ-H-Liganden vornehmen. Die gemessene ν(CO)-IR-Absorptionsbande für den Brückencarbonylligand im vorgeschlagenen Verbindungstyp tritt jeweils um 1870 cm^{-1} im Erwartungsbereich auf. Auch die triphenylphosphansubstituierten Derivate von **1** und **2** reagieren mit Wasserstoff analog. Ihre Anionen haben in den ^1H-NMR Spektren ein Resonanzsignal (Tabelle 1), welches durch den PPh_3-Liganden am Rhodium gering tieffeldverschoben ist. Im ^{31}P-NMR Spektrum dieser Produktanionen befinden sich naturgemäß zwei Doppeldubletts als Signalgruppen, wobei das tieffeldverschobene Signal vom Brückenphosphoratom stammt. Sowohl die gemessenen δ-Werte als auch die Kopplungskonstanten haben die für solche kettenförmigen Dreikernkomplexe typischen Werte. Die relativ große Kopplungskonstante $^1J_{P(Rh)\mu\text{-}P}$ von 185–195 Hz, die vom Ligand, dem M-Metall und der cis-/trans-Position des PPh_3-Liganden abhängig ist, spricht für seine trans-Position zum μ-P-Atom am Rhodium [6].

Aus der Methanollösung der offenkettigen Verbindung von **13** scheidet sich ebenfalls in Gegenwart von Wasserstoff ein gelber solvathaltiger Niederschlag ab. Seine in $CDCl_3$-Lösung gemessenen ^1H- und ^{31}P-NMR-Daten (Tabelle 1) stimmen mit denjenigen des gleichen Produktanions $[MnRh(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}H)(CO)_5Mn(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}H)(CO)_4]^-$ in THF-d_8-Lösung aus der Reaktion mit Wasserstoff in NMR-Druckröhrchen überein (Schema 1, Teil C (viii)). Dieses Produktanion verfügt über das erwartete zusätzliche zweite Hydridobrückensignal, entsprechend dem integralen Protonenverhältnis von 1 : 1 : 44 (Cyclohexylprotonen). Die zusätzlich eingebaute Hydridobrücke erfährt eine stärkere elektronische Abschirmung zu dem hochfeldverschobenen δ-Resonanzsignal von –18.8 (dt, $^2J_{HP}$ 16 Hz, $^1J_{HRL}$ 11.8 Hz) als die schon im Edukt bei 11.0 vorhandene Hydridobrücke von –13.5 (m, breit).

Trotz geänderter Verknüpfungsanordnung für das M_2Rh-Metallaggregat und unterschiedlichen polaren Lösemitteln bleibt die Wasserstoffspaltung heterolytisch. Sie wird wohl durch die zwei benachbarten polaren M-Rhodium-Bindungen in unterschiedlicher Ligandenumgebung mit dem basischen Zentrum am Rhodium-Atom im Wesentlichen getriggert. Derartige Wasserstoffspaltungen sind für kleine heterometallische Clusterkomplexe neu.

Im folgenden wird das Reaktionsverhalten der heterometallischen Komplexe in Gegenwart von Wasserstoff und Kohlenmonoxid unter sonst analogen Reaktionsbedingungen wie bei den einzelnen Komponenten betrachtet, wobei in einigen Versuchsreihen auch das Substrat 1-Hexen gegenwärtig ist. Dazu haben die vorrangigen präparativen Bemühungen leider keine Isolierung eines Schlüsselteilchens ermöglicht. Jedesmal zerfallen bei Wegnahme der Komponenten $H_{2(g)}$ und $CO_{(g)}$ spektroskopisch nachweisbare Produkte, so dass sich die Charakterisierung des komplexen Reaktionsgeschehens auf NMR-Lösungsuntersuchungen bei Raumtemperatur reduziert. Solche Messungen sind schwierig wegen der oft geringen Signalintensität vorhandener Spezies einschließlich deren teilweisen Zerfall bei erforderlicher längerer Messdauer und der naturgemäß häufig verbreiterten Signale bei Manganverbindungen. Danach sind die nachstehenden Reaktionssysteme für diesen Zweck in NMR-Druckküvetten am besten geeignet: Phosphanderivate von $M_2RhL(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_7$ (M = Re, Mn; L = PPh_3, $HPCy_2$ **9**)/$CO_{(g)}$, $H_{2(g)}$ (p_{CO} = p_{H2} = 2 bar)/THF-d_8). In Tabelle 1 sind die erhaltenen ^1H- und ^{31}P-NMR-Daten, welche unabhängig von der Verfahrensweise bei der Vereinigung beider Gase mit den drei gelösten Clusterkomplexen verbleiben, zusammengestellt. So reagiert $CO_{(g)}$ nach begleitenden NMR-Messungen erwartungsgemäß schnell zum valenzgesättigten und ringgeöffneten Verbindungstyp $[MRhL(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_7M(CO)_4]$ allerdings mit einer unerwarteten zwischenzeitlichen Dissoziation von L = PPh_3 am Rhodium-Atom, um schließlich in langsamer Folgereaktion mit Wasserstoff das hypothetische anionische Endprodukt $[MRhL(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}H)(CO)_5M(CO)_5]^-$ unter erneuter Koordination dieses Phosphans zu bilden. Wird die langsamere Reaktion mit Wasserstoff vorangestellt, die nach 2 h beendet ist, liegen zunächst die bekannten einfach ungesättigten ringgeöffneten Anionen $[MRhL(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}CO)(CO)_4M(CO)_4]^-$ (48 VE) vor. Letztere oder die gleichen Anionen aus der Umsetzung dieser Cluster mit $NaBH_4$ reagieren unter sonst analogen Reaktionsbedingungen in der Folgereaktion mit $CO_{(g)}$ zu den bezeichneten Endprodukten (Schema 1, Teil C (ix), (x)).

Der Vergleich der gemessenen ^1H- und ^{31}P-NMR Daten (Tabelle 1) spricht für die vorgeschlagenen Endprodukte vom Typ $[MRhL(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}H)$-

$(CO)_5M(CO)_5]^-$. Bei fehlender Berücksichtigung der ^{31}P-NMR Signale von L = PPh_3 haben beide Rheniumverbindungen (M = Re, L = CO, PPh_3) identische NMR-Spektren. Daneben existiert für **9** im Endprodukt das koordinierte sekundäre Phosphan (L = $HPCy_2$) als ^{1}H-NMR Resonanzsignal von 4.8 ppm (d, $^1J_{HP}$ 336 Hz, 1 H, PH) im Erwartungsbereich. Außerdem erfährt der Strukturvorschlag für den Endproduktтyp durch die anderen gemessenen Daten für ringgeöffnete Clusterkomplexe des betrachteten Typs durch Vergleich eine Bestätigung. So liegen für die beiden Rheniumverbindungen (L = PPh_3 und $HPCy_2$) übereinstimmende Daten in Lösungsspektren mit THF-d_8 und $CDCl_3$ vor. Das Gleiche gilt auch für das strukturell analoge Endprodukt des Dimanganderivats mit L = PPh_3. Nach ca. 1 h Messdauer unterliegt letzteres nur in $CDCl_3$-Lösung einer unerwarteten Folgereaktion (Isomerisierung) unter Öffnung der Dicyclohexylphosphidobrücke. Dazu würde das in Lösung permanent vorhandene $CO_{(g)}$ zunächst die Verknüpfung eines weiteren Carbonylliganden am Rhodium herbeiführen, um nachfolgend in einer reduktiven Eliminierungsreaktion die Aufhebung beider vorhandenen Brückengruppen (μ-PCy_2 und (μ-H) unter Bildung eines terminalen $HPCy_2$-Liganden am Manganatom zu bewerkstelligen. Der skizzierte Reaktionsverlauf verringert bei fortschreitender Reaktion die gemessene Signalintensität der Hydrido- und Phosphido-Brückengruppe, während diejenige vom Signalmuster des $HPCy_2$-Liganden anwächst. Die zugehörigen δ-Werte zur Produktentstehung liegen im ^{1}H-NMR Spektrum bei 4.3 (d, $^1J_{HP}$ 342 Hz, 1 H, PH, $HPCy_2$) und im ^{31}P-NMR bei 43.5 (s, breit, 1, $HPCy_2$) und bei 29.6 (d, breit, $^1J_{PRh}$ 130 Hz, 1 P, PPh_3). Die Reversibilität solcher Brückenöffnungen ist bei den Clusterkomplexen auch ohne terminale Phosphane festzustellen [7].

Solche Beobachtungen lassen auf eine erstaunliche Reversibilität derartiger Brückenbildungen, welche zur Aufrechterhaltung eines Katalysezyklus und der Regenerierfähigkeit des Katalysators wohl einen entscheidenden Beitrag leistet, schließen. Solche Produktbildungen bleiben in Gegenwart von 1-Hexen als Substrat (Molverhältnis vom Katalysator zum 1-Hexen wie 1 : 1000) unverändert, weil die bekannten typischen ^{1}H- und ^{31}P-NMR Daten der Reaktion mit $CO_{(g)}$ und $H_{2(g)}$ (Tabelle 1) auftreten. Sie existieren neben den neu hinzukommenden charakteristischen Signalen für Heptanal, 2-Methylhexanal und den Olefinprotonen isomerer Hexene (Schema 1, Teil C (xi)). Leider fehlen die gesuchten NMR-Signale von metallorganischen Intermediaten. Die Koordination des Substrats würde daher den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beanspruchen. Die daran anknüpfenden weiteren typischen Reaktionsschritte des betrachteten Katalysezyklus wie die Ausbildung einer σ-Alkylspezies durch Hydridübertragung, Insertion einer Carbonylgruppe, oxidative Addition von Wasserstoff und die Eliminierung des Reaktionsproduktes unter Regeneration des Katalysators dürften schneller sein [8].

Katalytische Hydroformylierung von 1-Hexen. Die Selektivitäts- und Aktivitätseigenschaften der Katalysatoren **1**–**2** einschließlich deren triphenylphosphansubstituierten Derivate sowie des ringgeöffneten zweifach dicyclohexylphosphidoverbrückten Dimangan-Rhodiumkomplexes **13** in einer Hydroformylierungsreaktion mit dem Modellsubstrat 1-Hexen sind unter nachstehenden Reaktionsbedingungen im Glasautoklaven bestimmt worden: Variation der Katalysator- ($2.5–10 \cdot 10^{-4}$ mol/L) und Substratkonzentration (1–2 mol/L), des Lösemittels (THF, $CHCl_3$), der Temperatur (30 bis 80 °C), des Gesamtdrucks (p_{ges} = 2–4 bar), des Verhältnisses von Partialdruck p_{CO}/p_{H2} (4/0 bis 0/4) bar sowie der Reaktionsdauer (1 bis 3 h). In einem Standardversuch werden beispielsweise die jeweiligen Katalysatoren in 10 mL Reaktionslösung ($c_{Kat} = 5.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L; 8.75 mL Lösemittel, 1.25 mL (0.01 mol Substrat) in Gegenwart von p_{CO} = p_{H2} = 2 bar bei 50 °C in 1 h mit 1-Hexen ($c_{Substrat}$ = 1 mol/L)) umgesetzt. Die Charakterisierung der Katalysatoren erfolgt jeweils anhand gaschromatografisch gemessener Produktmengen von n-Heptanal, 2-Methyl-hexanal sowie cis-/trans-2-Hexenen über sogenannte TOF-Werte (TOF = Produktmenge [mol]/(Katalysator [mol] · Katalysedauer [h])). Daneben werden denkbare Hydrierungsprodukte wie n-Hexan und Alkohole der genannten Aldehyde nicht gebildet, während entsprechendes bei industriell eingesetzten einkernigen Rhodiumkomplexen der Fall ist [8 d]. Für die genannten dreikernigen Katalysatoren wird vorher durch jeweils getrennte Experimente mit Variation der Katalysatorkonzentration bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen der Katalyseversuche gesichert, dass dadurch keine Änderung der jeweils gemessenen TOF-Werte eintritt. Solche Beobachtungen bestätigen nach Laine [9], dass die Metallverknüpfung im Katalysezyklus nicht fragmentiert. Die Hydroformylierungsreaktionen verlaufen kinetisch kontrolliert, damit sind Stoffübergangsphänomene ohne Einfluss. Für die genannten Katalysatoren ergeben sich aus vergleichenden Katalyseexperimenten unter Standardbedingungen ($c_{Kat} = 5.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $c_{Substrat}$ = 1 mol/L; p_{CO} = p_{H2} = 2 bar, 50 °C, 1 h, Lösemittel ($CHCl_3$), die ausgewählten Resultate in Tabelle 2. Die Gesamtaktivität des Katalysators 1 aus der Summe der TOF-Werte aus Produkten der Hydroformylierung und Isomerisierung steigert sich bei Temperaturerhöhung von 30 auf 50 °C um den Faktor 4.5 ($CHCl_3$) bzw. 5.0 (THF), während sich das Verhältnis der Hydroformylierungs- zur Isomerisierungsreaktion von 3.4 auf 1.0 erniedrigt. Bei höherer Temperatur wird offensichtlich die zur Isomerisierung führende β-Hydrideliminierung aus der σ-Alkylspezies stärker beschleunigt als die Insertion eines

Carbonylliganden zur Ausbildung der Aldehydvorstufe. Durch diese unerwünschte Konkurrenzreaktion verbessert sich allerdings das n/iso-Verhältnis von 2.2 auf 3.4, weil ein steigender Anteil des über dem β-Kohlenstoff koordinierten σ-Alkylintermediats durch Isomerisierung zu cis/trans-Hexen abreagiert, statt zum iso-Aldehyd umgesetzt zu werden. Weiterhin verringert eine Änderung der Partialdruckverhältnisse von p_{CO}/p_{H2} von 1:3 auf 3:1 das n/iso-Aldehydverhältnis von 3.8 auf 3.0, während gegenläufig das Produktverhältnis Hydrof./Isom. um den Faktor von 4 anwächst. Durch die beiden Parameter Temperatur und Druck wird derzeitig im Rahmen der betrachteten Vorgaben kein vorteilhaftes Zusammenspiel für eine angestrebte Steigerung von Aktivität für Hydroformylierung und Regioselektivität der Aldehydbildung erreicht. Prinzipiell ändert sich daran auch durch die Derivatisierung von **1** als Triphenylphosphan-Derivat nichts, weil die Gesamtaktivitätssteigerung um 20% bei unveränderter Selektivität eintritt. Trotzdem erscheinen derartige Ligandensubstitutionen als ein ausbaubarer Weg zur zukünftigen Steuerung von Aktivität und Selektivität, weil sich zumindest das n/iso-Aldehydverhältnis graduell verbessert. Dazu würde sich zukünftig der Ersatz der Dicyclohexylphosphidobrücke in **1** durch räumlich noch anspruchsvolle Alkylgruppen mit +I-Effekt empfehlen. Denn die Wahl der sterisch weniger anspruchsvollen Diphenylphosphidogruppe mit -M-Effekt verschlechtert dort im Vergleich die Gesamtaktivität um 50%.

Beim Katalysatorwechsel von **1** nach **2**, wodurch Rhenium durch das leichtere homologe Mangan am Rhodium-Reaktionszentrum in strukturanalogen Verbindungen ausgetauscht ist, wird bei vergleichbarer Gesamtaktivität der betrachteten Katalysatoren (Tabelle 2) die Isomerisierung mit dem Faktor 10 zur Hauptreaktion. Der kooperative Effekt durch Mangan besteht deshalb in einer beschleunigten Isomerisierungsreaktion. Die Aktivität für die Isomerisierung lässt sich weiter durch den ringgeöffneten Dimangan-Rhodiumkomplex **13** als Katalysator unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen von 473 mit **2** auf 665 h^{-1} deutlich steigern. Schließlich erreicht der Katalysator **13** bei Temperaturerhöhung von 50° auf 80 °C den TOF-Wert von 1.150 für die Isomerisierung.

Tabelle 2 Vergleich von TOF-Werten [h^{-1}] ausgewählter Katalysatoren

Katalysator		Aldehyd		2-Hexen		Verhältnisse	
		n-	iso-	cis-	trans	n/iso-	Hydroform./ Isom.
	Temperaturvariation						
1	30 °C	58	26	5	20	2.2	3.4
	50 °C	190	56	79	162	3.4	1.0
2	30 °C	12	4	104	152	3.0	0.07
	50 °C	43	12	187	286	3.6	0.1
	Partialdruckvariation p_{CO}/p_{H2}, 50 °C						
1	(1/3)	83	22	98	189	3.8	0.4
	(3/1)	168	56	31	113	3.0	1.6
2	(1/3)	19	5	227	335	3.8	0.04
	(3/1)	34	12	117	165	2.8	0.16
	Derivatisierung, 50 °C						
1	PPh_3	221	64	99	203	3.5	0.5
2	PPh_3	15	4	117	193	3.8	0.06
1	μ-PPh_2	83	25	42	105	3.3	0.7
14	50 °C	6	–	276	389	0.7	0.01
	80 °C	10	–	484	666	0.7	0.01

Molekülstrukturen von 2, 13, 17 und 18

Die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalysen sind in den Tabellen 3 (Kristalldaten) und 4 (ausgewählte Bindungslängen und -winkel) aufgeführt. Die Abbildungen 1–4 zeigen die Molekülstrukturen. Die vollständigen kristallographischen Daten sind vom Cambridge Crystallographic Data Centre, The Director, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, England (Fax: +12 23-3 36-0 33; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) unter den Hinterlegungsnummern CCDC-149390 für **2**, 149391 für **13**, 149392 für **17** und 149393 für **18** erhältlich.

$[Mn_2RhCO(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_7]$ (2). Der trinukleare, einfach ungesättigte 46 VE-Clusterkomplex (Abb. 1) weist als zentrales Fragment einen Mn_2Rh-Ring auf, dessen heterometallische Kanten von zwei Carbonyl- (Mn1–Rh) bzw. einem Dicyclohexylphosphanliganden (Mn2–Rh) überbrückt sind. Die Metall–Metall-π-Bindung ist entlang Mn1–Rh lokalisiert, wie dieser deutlich verkürzte Abstand von 255,30(10) pm im Vergleich zum Mn2–Rh-Abstand von 279,54(10) pm und zu $[ReMnRh(\mu\text{-}CO)_2(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_6(PPh_3)_2]$ [3] mit einer Mn–Rh-π-Bindungslänge von 258,5(2) pm zeigt. Die unverbrückte Mn–Mn-Einfachbindung ist mit 308,80(10) pm sehr lang; in $Mn_2(CO)_{10}$ beträgt diese z. B. nur 290,4(1) pm [10]. Die Koordination der Metall-Atome wird schließlich durch eine (Rh), drei (Mn1) und vier (Mn2) terminale CO-Gruppen vervollständigt. Die Mn-Atome erhalten damit eine leicht verzerrt oktaedrische Nichtmetall-Ligandenumgebung und das Rhodium-Atom ist leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert. Sowohl das P-Brückenatom als auch der am Rhodium-Atom gebundene terminale CO(8)-Ligand liegen nahezu in der Ebene des Mn_2Rh-Rings, die Abweichungen betragen 11,7(1) pm für P1 und –5,0(4) pm für C8. Die μ-P-Brücke ist trotz nahezu gleicher kovalenter Metallradien leicht unsymmetrisch (P–Mn 228,88(11), P–Rh 227,08(9) pm), entsprechendes gilt für die Metall-μ-C-Abstände (Mittelwerte Mn–C 195,1(4), Rh–C 205,5(4) pm). Auch sind die M-μ-C–O-Winkel für M = Mn mit 152,4(3)° und 155,5(3)° deutlich größer als für M = Rh mit 128,1(3)° und 125,5(3)° (jeweils C9 bzw C10). Beide μ-CO-Gruppen stehen leicht geneigt zur Mn_2Rh-Ebene mit

Tabelle 3 Kristalldaten und Angaben zu den Strukturbestimmungen

Verbindung	**2**	**13**	**17**	**18**
Summenformel	$C_{22}H_{22}Mn_2O_{10}PR$	$C_{33}H_{45}Mn_2O_9P_2Rh$	$C_{24}H_{22}Mn_2O_{12}PR$	$C_{34}H_{45}Mn_2O_{10}P_2Rh \cdot 0.5\,CH_2Cl_2$
M_r	690,2	860,4	746,2	930,9
Kristallgröße/mm	0,31×0,28×0,15	0,40×0,22×0,13	0,35×0,30×0,22	0,33×0,27×0,09
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\,2_1/c$	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten/pm,°				
a	1035,5(3)	1073,2(2)	972,5(2)	936,9(2)
b	1126,9(4)	1174,3(2)	1189,9(2)	1264,1(3)
c	1337,1(4)	1568,2(3)	2599,7(5)	1731,6(4)
α	72,00(2)	76,59(2)		96,83(2)
β	85,04(2)	89,13(2)	94,22(3)	99,67(2)
γ	65,02(2)	78,49(2)		90,81(2)
$V/pm^3\ 10^{-6}$	1343,3(7)	1882,8(6)	3000,2(10)	2006,0(7)
Z	2	2	4	2
$D_x/g\ cm^{-3}$	1,706	1,518	1,652	1,541
Diffraktometer und Datensammlung	Bruker AXS P4; MoKα-Strahlung, λ = 71,073 pm, $4 < 2\theta < 55°$; T = 293(2) K; empirische Absorptionskorrektur über Psi-Scans			
gemessene Reflexe	6152	9000	6884	9960
unabhängige (R_{int})	5897 (0,022)	8685 (0,032)	6737 (0,046)	9657 (0,040)
Strukturlösung	Direkte und konventionelle Fouriermethoden			
Verfeinerung	Voll-Matrix, kleinste Quadrate, basierend auf F^2, alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome auf berechneten Lagen mit Reitermodell, μ-H Positionen von **13** und **18** aus Differenzfouriersynthesen bestimmt.			
R1 ($I > 2\sigma(I)$); wR2 (alle)	0,031; 0,073	0,046; 0,129	0,055; 0,171	0,060; 0,134
min/max ΔF (e/Å^3)	–0,31/0,34	–0,85/0,72	–1,05/0,91	–0,46/0,57
S = Goof	1,024	1,052	1,047	1,062
Programme	SHELXTL-NT V5.1, Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, USA			

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/°

2			
Rh1–Mn1	255,30(10)	Rh1–Mn2	279,54(10)
Mn1–Mn2	308,80(10)	Rh1–P1	227,08(9)
Mn2–P1	228,88(11)		
Mn1–Rh1–Mn2	70,36(2)	P1–Mn2–Rh1	51,90(3)
Rh1–Mn2–Mn1	51,14(2)	Rh1–P1–Mn2	75,62(4)
P1–Rh1–Mn1	122,73(3)	P1–Rh1–Mn2	52,48(3)
Rh1–Mn1–Mn2	58,50(3)	P1–Mn2–Mn1	102,96(4)
13			
Rh1–P1	233,93(12)	Rh1–Mn2	283,14(9)
Mn2–P2	282,2(2)	Rh1–P2	228,07(12)
Rh1–Mn1	277,58(9)	Mn1–P1	224,73(14)
P2–Rh1–P1	150,90(4)	P2–Rh1–Mn1	154,66(4)
P1–Rh1–Mn2	102,51(4)	P1–Mn1–Rh1	54,29(3)
P1–Rh1–Mn1	51,26(3)	P2–Rh1–Mn2	51,65(4)
Mn1–Rh1–Mn2	153,40(3)	P2–Mn2–Rh1	51,62(3)
Mn1–P1–Rh1	74,45(4)	Rh1–P2–Mn2	76,72(4)
17			
Rh1–Mn2	288,36(11)	Mn1–P1	223,5(2)
Rh1–P1	234,8(2)	Rh1–Mn1	288,58(12)
Mn2–Rh1–Mn1	111,24(4)	Mn1–P1–Rh1	78,00(6)
P1–Rh1–Mn2	160,49(4)	P1–Rh1–Mn1	49,26(4)
P1–Mn1–Rh1	52,74(5)		
18			
Rh1–P2	235,08(13)	Rh1–Mn1	290,57(11)
Mn2–P2	228,1(2)	Rh1–P1	237,03(13)
Rh1–Mn2	296,14(10)	Mn1–P1	224,6(2)
P2–Rh1–Mn1	114,83(4)	P2–Rh1–Mn2	49,23(4)
Mn1–Rh1–Mn2	102,47(3)	P2–Mn2–Rh1	51,30(4)
P2–Rh1–P1	158,30(5)	P1–Rh1–Mn1	49,11(4)
P1–Rh1–Mn2	114,59(4)	P1–Mn1–Rh1	52,92(4)
Mn1–P1–Rh1	77,97(5)	Mn2–P2–Rh1	79,47(5)

Diederwinkeln von 109,5° (Mn_2Rh/MnRhC9) und 98,4° (Mn_2Rh/MnRhC10). Mit Ausnahme der verwandten Phosphan-substituierten Rheniumverbindung [(μ-PCy_2)(μ-$CO)_2Re_2Rh(PPh_3)_2(CO)_8$] [4] ist dieser

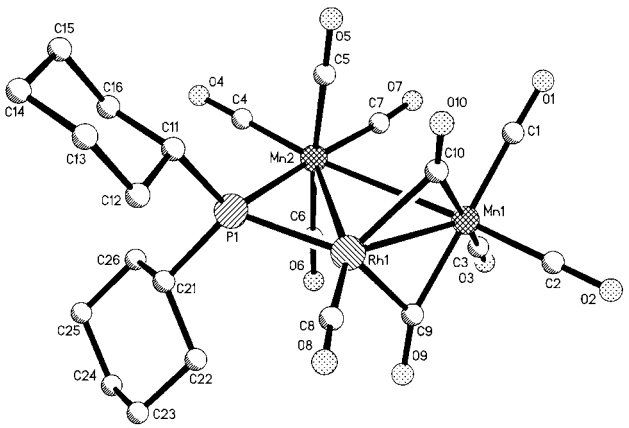


Abb. 1 Molekülstruktur von **2**

Typ von Molekülstruktur bisher nicht beobachtet worden.

[MnRh(μ-PCy_2)(μ-H)$(CO)_5$Mn(μ-PCy_2)$(CO)_4$] (13). Dieser Strukturtyp eines zweifach phosphidoverbrückten offenkettigen trinuklearen Clusters ist z. B. von [$Ru_3(CO)_8(\mu$-$H)_2(H)_2(\mu$-t-$Bu_2P)_2$] bekannt [11], für eine MnRhMn-Kette jedoch neu (Abb. 2). Beide Mn-Atome weisen jeweils vier terminale CO-Liganden auf, eine weitere Bindung besteht zu je einem P-Atom der beiden μ-PCy_2-Gruppen, die die Mn–Rh-Bindungen überbrücken. Diese Phosphidogruppen sind zueinander in anti-Stellung angeordnet. Die Koordinationssphäre des Mn2-Atoms wird durch einen μ-H-Liganden vervollständigt, der ebenfalls die Mn2–Rh-Bindung überbrückt. Damit erreicht Mn2 eine leicht verzerrt oktaedrische Nichtmetall-Ligandenumgebung, während für

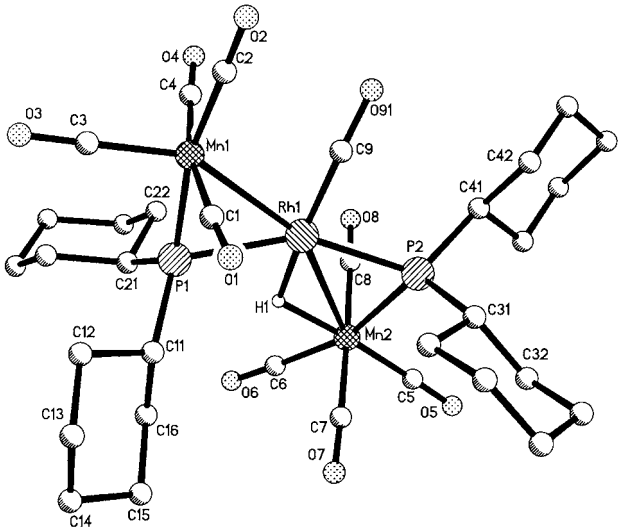


Abb. 2 Molekülstruktur von **13**

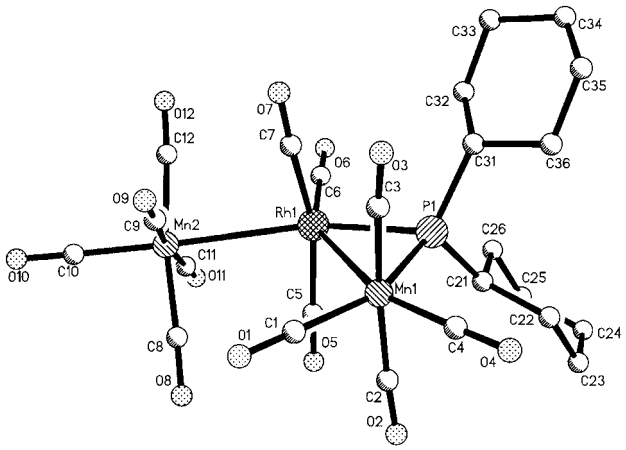


Abb. 3 Molekülstruktur von **17**

die Mn1-Koordination eine Oktaederecke unbesetzt bleibt. Diese unterschiedliche Koordination der Mn-Atome wird aber nur im Festkörper beobachtet, in Lösung ist sie NMR-Untersuchungen zufolge durch Fluktuation aufgehoben. Das Rhodium-Atom ist in nahezu planarer Koordination von zwei μ-P-Liganden in trans-Stellung, dem μ-H-Liganden und einem terminalen CO-Liganden umgeben. Die Mn–Rh–Mn-Kette weist am Rhodium-Atom einen Winkel von 153,40(3)° auf und die beiden RhMnP-Ebenen sind um 16,8° gegeneinander verdreht. Die zweifach verbrückte Mn2–Rh-Bindung ist mit 283,14(9) pm um 5,5 pm erwartungsgemäß etwas länger als die einfach verbrückte Mn1–Rh-Bindung von 277,58(9) pm; offenbar ist aber die für diesen 48 VE-Cluster notwendige Mn–Rh-π-Bindung über beide Metall-Metall-Kanten delokalisiert. Während die μ-P2-Brücke symmetrisch ist mit M–P-Bindungslängen von 228,1(1) pm (Rh) bzw 228,2(2) pm (Mn2), ist in der μ-P1-Brücke die

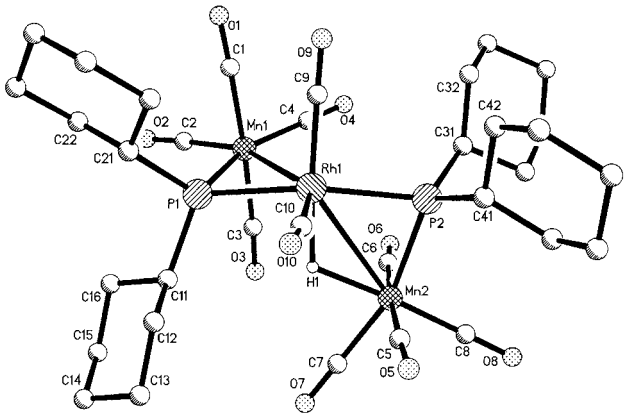


Abb. 4 Molekülstruktur von **18**

Rh–P1-Bindung mit 233,9(1) pm deutlich länger als die Mn1–P1-Bindung von 224,7(1) pm.

$[MnRh(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_7Mn(CO)_5]$ (17). Im Unterschied zu **13** oder **18** ist in diesem gesättigten 50 VE Clusterkomplex nur eine heterometallische Kante der Mn–Rh–Mn-Kette μ-P-verbrückt (Abb. 3). Die beiden Mn Atome tragen vier (Mn1) bzw. fünf (Mn2) terminale CO-Liganden, Mn1 ist außerdem zum μ-P-Brückenliganden gebunden. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Mn–Rh-Bindungen erreicht jedes Mn-Atom eine verzerrt oktaedrische Ligandenumgebung. Das Rhodium-Atom ist an drei terminale CO-Gruppen und das μ-P-Atom gebunden, zusammen mit den beiden Mn–Rh-Bindungen resultiert eine stark verzerrte und sehr unsymmetrische Sechserkoordination. Die äquatorialen CO-Gruppen an Rh und Mn2 stehen gestaffelt zueinander, während entlang des Rh–Mn1-Vektors diese Gruppen ekliptisch angeordnet sind. Beide Mn–Rh-Bindungen weisen mit 288,58(12) pm für Mn1 und 288,36(11) pm für Mn2 trotz der einen Verbrückung gleiche Länge auf. In $[(Rh_2(TM4\text{-}bridge)_4Mn_2(CO)_{10})]^{2+}$ [12] finden sich entsprechende $Rh–Mn(CO)_5$-Bindungslängen von 288,3(4) bzw. 290,5(5) pm. Die μ-P-Brücke ist wieder asymmetrisch mit P–Mn1 223,5(2) pm und P–Rh 234,8(2) pm.

$[MnRh(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}H)(CO)_6Mn(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_4]$ (18). Dieser mit einer weiteren CO-Gruppe gesättigte 50 VE Cluster (Abb. 4) leitet sich von Struktur **13** ab. Das Rhodium-Atom ist jetzt von zwei terminalen Carbonylliganden koordiniert, die in einem Winkel von 101,6(3)° zueinander stehen. Die Änderung der Zahl der Valenzelektronen wirkt sich auch deutlich auf die Struktur des gesamten Clusters aus. Betrachtet man nur die Nichtmetall-Liganden, ist die Koordinationssphäre des Rh-Atoms eine verzerrt quadratisch planare Pyramide. Die Liganden P1, P2, H1 und C9 bilden eine nahezu planare Fläche, aus der das Rhodium-Atom um 27 pm in Richtung auf die in apikaler Position angeordnete CO-Gruppe 10 verschoben ist. Die Ligandenumgebungen der Mn-Zentren entsprechen denen in **13**.

Die zweifach verbrückte Mn2–Rh-Bindung ist mit 296,14(10) pm wie in **13** um 5,5 pm länger als die Mn1–Rh-Bindung von 290,57(11) pm, jedoch ist der Mn–Rh–Mn-Winkel jetzt mit 102,47(3)° wesentlich kleiner und die beiden RhMnP-Ebenen bilden einen Diederwinkel von 87,4°. Beide μ-P-Brücken sind asymmetrisch mit nahezu gleichen Mn–P (224,6(2) pm und 228,1(2) pm) bzw Rh–P-Bindungen (237,0(1) pm und 235,1(1) pm; jeweils für M–P1 und M–P2).

Ausblick

Das heterometallische Katalysatorsystem mit M_2Rh-Gerüst ist wegen seiner ungewöhnlichen Dynamik von Brückengruppen, heterolytischen Spaltung von Wasserstoff und Trend von Isomerisierungs- zu Hydroformylierungsreaktionen, durch Wechsel der Metalle von M = Mn zu Re am Rhodium-Reaktionszentrum einzigartig. Sein Wert als Katalysatorsystem für eine neue Generation von Katalysatoren bleibt dem Resultat weiterführender Experimente mit mehrfach funktionellen ungesättigten Substraten von industriellem Interesse vorbehalten.

Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden in nach Literaturvorschrift getrockneten und argongesättigten Lösemitteln unter Argonschutzgas durchgeführt. Für die Katalyseversuche wurden zylindrische Glasautoklaven (Innendurchmesser 40 mm, Wandstärke 3.2 mm, Volumen 250 mL) mit Edelstahldeckel verwendet.

^{1}H- und ^{31}P-NMR-Lösungsspektren wurden mit einem Bruker AMX 300 Spektrometer (Standard: TMS bzw. 85%ige H_3PO_4) bei Angabe der Messwerte für die chemische Verschiebung (ppm) und Kopplungen (Hz) aufgenommen; Messungen unter Druck ($H_{2(g)}$, $CO_{(g)}$) in druckfesten NMR-Röhrchen der Fa. Wilmad mit Teflonschraubverschluss. IR-Spektren wurden mit einem Nicolet FTIR P510 gemessen. Die Identifizierung der gaschromatografisch getrennten Produkte der katalytischen Hydroformylierungsreaktion mit dem Substrat 1-Hexen erfolgte mit Kalibrierungsstandards unter Nutzung der Retentionszeit. Die Produktausbeute durch genannte Produkte wurde aus dem Chromatogramm nach der 100% Methode bestimmt. Die Komponenten n-Heptanal und 2-Methylhexanal mit GC-Gerät Perkin Elmer Modell 8420 (Integrator: Hitachi Modell 2000), Kapillarsäule (Chrompack: WCOT fused silica, CPSil 19CB, Länge 50 mm, Durchmesser 0.31 mm) und den GC-Parametern (T_{Ofen1} 45 °C, Heizrate 10 °C/min; T_{Ofen2} 100 °C, $T_{Detektor}$ und $T_{Injektor}$ 220 °C; p_{N2} 60 kPa, p_{H2} 60 kPa, $p_{synth.\,Luft}$ 110 kPa). Die Komponenten 1-Hexen, cis-/trans 2-Hexen und n-Hexan mit GC-Gerät Carlo Erba Modell FTV4160 (Integrator: Hitachi Modell D 2000), Kapillarsäule (Chrompack: Al_2O_3 plot/fused silica, Länge 50 mm, Durchmesser 0.32 mm), Injektionsvolumen 0.2 mL^{-1} und GC-Parameter (T_{Ofen} 160 °C isotherm, $T_{Detektor}$ und $T_{Injektor}$ 220 °C, p_{N2} 100 kPa, p_{H2} 60 Pa, $p_{synth.\,Luft}$ 110 kPa). Als innerer Standard erfolgte der Zusatz von Octanal (98%ig; 200 µL = 1.257 mmol).

Die dickschichtchromatographischen Trennungen der Reaktionsgemische der dreikernigen Komplexe gelangen mit TLC-Platten aus Kieselgel 60 PF_{254}/Gips (Fa. Merck), Schichtdicke 1.5 mm und den Abmessungen 20 cm × 20 cm. Die C, H-Elementaranalysen (Universalverbrennungsautomat PE 240, Fa. Perkin Elmer) stimmten mit den jeweils angegebenen Formeln überein.

In Analogie zur Literaturvorschrift wurden die nachstehenden Ausgangsverbindungen hergestellt: $MnRe(CO)_{10}$ [13], $[M_2(\mu\text{-}PR_2)(\mu\text{-}H)(CO)_8]$ [14, 15] und deren Deprotonierungsprodukte $PPh_4[M_2(\mu\text{-}PR_2)(CO)_8]$ (M = Mn, Re, M_2 = MnRe) [3, 15 b], $[Rh(COD)Cl]_2$ [16]. Alle übrigen Verbindungen wurden aus dem Chemikalienhandel bezogen.

Darstellung von Dreiringkomplexen $M_2Rh(\mu\text{-}PR_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_8$

In einem 50 mL Schlenkrohr mit Gasansatz, Glasblasenzähler und Magnetrührstab wurde das in 5 mL Dichlormethan gelöste Edukt $[Rh(COD)Cl]_2$ (57 mg; 0.17 mmol) mit $AgClO_4$ (50 mg; 0.24 mmol) in (Methanol, 1 mL) bei Raumtemperatur in 1 h umgesetzt. Nach dem Abzentrifugieren des erhaltenen AgCl-Niederschlages wurde die gelbe Lösung von $[Rh(COD)]ClO_4$ tropfenweise mit 10 mL einer gekühlten Dichlormethanlösung der jeweiligen Salze $PPh_4[M_2(\mu\text{-}PR_2)(CO)_8]$ (0.2 mmol) bei T = –40 °C (außer M = Re, T = –15 °C) vereinigt. Dabei wurde ein schwacher $CO_{(g)}$-Strom durch die Reaktionslösung geleitet. Das Kältebad wurde nach 1 h entfernt, wodurch sich die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen konnte. Die Reaktion war beendet, wenn die begleitende DC-Kontrolle kein Eduktanion mehr aufzeigte (ca. 2 h). Zur Produktabtrennung wurde das Lösemittelgemisch am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der erhaltene Feststoff ergab nach der dickschichtchromatographischen Trennung (Eluent CH_2Cl_2/*n*-Hexan von 1/3) jeweils eine Produktfraktion.

$[Re_2Rh(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_8]$ (**1**). Die geschilderte Verfahrensweise ergibt mit $PPh_4[Re_2(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_8]$ (227 mg; 0.2 mmol) eine orangefarbene Produktfraktion, aus der 180 mg (94%) orangefarbene Kristalle **1** abgetrennt wurden.

M_r 952.68. ν(CO)-IR(CH_2Cl_2, cm^{-1}): 2089 s, 2049 s, 2006 vs, 1983 vs, 1950 m, 1880 w. δ-^{1}H-NMR ($CDCl_3$) 1.1–2.4 (m, 22, 2 Cy). δ-^{31}P-NMR ($CDCl_3$): 302.0 (d, $^1J_{PRh}$ 125 Hz, 1 P, μ-P).

$[Mn_2Rh(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_8]$ (**2**). Analog lieferte $PPh_4[Mn_2(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_8]$ (174 mg; 0.2 mmol) eine rotbraune Produktfraktion, aus der 130 mg (90%) rotbraune Kristalle **2** isoliert wurden.

M_r 690.16. ν(CO)-IR (CH_2Cl_2, cm^{-1}): 2076 s, 2031 vs, 2006 vs, 1978 vs, 1952 m, 1871 w, δ-^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1.7–2.5 (m, 22 H, 2 Cy). δ-^{31}P-NMR ($CDCl_3$): 360.1 (d, $^1J_{PRh}$ 127 Hz, 1 P, μ-P).

$[MnReRh(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_8]$ (**3**). Der Reaktand $PPh_4[MnRe(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_8]$ (200 mg; 0.2 mmol) ergab eine orangefarbene Produktfraktion, die 148 mg (90%) rote Kristalle **3** enthielt.

M_r 821.42. ν(CO)-IR (CH_2Cl_2, cm^{-1}): 2087 m, 2041 s, 2004 vs, 1987 s, 1956 m, 1873 w. δ-^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1.2–2.4 (m, 22 H, Cy). δ-31P-NMR ($CDCl_3$): 304.6 (d, $^1J_{PRh}$ 120 Hz, 1 P, μ-P).

$[Re_2Rh(\mu\text{-}PPh_2(\mu\text{-}CO)_2(CO)_8]$ (**4**). $PPh_4[Re_2(\mu\text{-}PPh_2)(CO)_8]$ (224 mg; 0.2 mmol) führte zur Gewinnung von 147 mg (75%) orangefarbenem Feststoff.

M_r 940.58. ν(CO)-IR (CH_2, cm^{-1}): 2093 s, 2056 s, 2010 vs, 1989 vs, 1954 s, 1871 w. δ-^{1}H-NMR($CDCl_3$): 7.4–7.6 (m, 10 H, 2 Ph). δ-^{31}P-NMR($CDCl_3$): 242.1 (d, $^1J_{PRh}$ 135 Hz, 1 P, μ-P).

$[Mn_2Rh(\mu\text{-}PPh_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_8]$ (**5**). $PPh_4[Mn_2(\mu\text{-}PPh_2)(CO)_8]$ (172 mg; 0.2 mmol) ergab 108 mg (80%) rote Produktkristalle **5**.

M_r 678.04. ν(CO)-IR(CH_2Cl_2, cm^{-1}): 2080 s, 2037 vs, 2012 vs, 1987 vs, 1958 m, 1847 w. δ-^{1}H-NMR($CDCl_3$): 7.4–7.7 (m, 10 H, 2 Ph). δ-^{31}P-NMR($CDCl_3$): 296.1 (d, $^1J_{PRh}$ 138 Hz, 1 P, μ-P).

Ligandenaustauschprodukte

$[M_2RH(\mathbf{L})(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_7]$. In 20 mL THF Lösung wurden äquimolare Stoffmengen $[M_2Rh(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_8]$ (0.1 mmol) mit tertiären (PR_3) bzw. sekundären Phosphanen (HPR_2) bei –40 °C umgesetzt. Dazu erfolgte nach 30 min Rührdauer die Entfernung des Kältebades, damit sich die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmte. Nach anschließender ^{31}P-NMR Kontrolle auf vollständigen Umsatz der Clusterkomplexe wurde zur Produktabtrennung das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Der erhaltene feste Rückstand wurde in wenig Dichlormethan gelöst und das jeweilige Produkt dickschichtchromatografisch (Eluent CH_2Cl_2 Hexan von 1/3) getrennt bzw. nach Filtration über Kieselgel direkt aus dem Filtrat kristallisiert.

L = PMe_3, 7: Die Reaktanden **1** (150 mg, 0.15 mmol) und PMe_3 (30 µL, 0.15 mmol) ergaben nach Farbwechsel der Reaktionslösung von gelb nach rot 105 mg (70%) rote Produktkristalle **7**.

M_r 1000.75. ν(CO)IR(CH_2Cl_2, cm^{-1}): 2071 s, 2031 vs, 1986 s, 1971 sh, 1954 m, 1930 s, 1830 w (breit) δ-^{31}P-NMR ($CDCl_3$) 279.5 (d, $^1J_{PRh}$ 139.5 Hz, 1 P, μ-PCy_2), –12.5 (d, $^1J_{PRh}$ 206.7 Hz, 1 P, PMe_3).

L = P(*n*-Bu)$_3$ (M = Re, 7 a, Mn 7 b): Die Edukte **1** (95 mg; 0.1 mmol) und **2** (69 mg, 0.1 mmol) einerseits und jeweils $P(n\text{-}Bu)_3$ (27.5 µL; 0.11 mol) andererseits lieferten 93 mg (96% rote Produktkristalle **7 a** und 69 mg (87%) grünes Produkt **7 b**.

M_r 1117.94. ν(CO)-IR (CH_2Cl_2, cm^{-1}): 2073 s, 2033 vs, 1986 s, 1972 sh, 1955 m, 1978 s, 1828 w. δ-^{31}P-NMR ($CDCl_3$); 279.0 (d, $^1J_{PRh}$ 143 Hz, 1 P, μ-PCy_2), 15.1 (d, $^1J_{RhP}$ 205 Hz, 1 P, $P(n\text{-}Bu)_3$).

M_r 855.28. ν(CO)-IR (CH_2Cl_2, cm^{-1}): 2056 s, 2015 vs, 1984 s, 1963 s, 1932 s, 1813 w. δ-^{31}P-NMR ($CDCl_3$): 334.5 (d, $^1J_{PRh}$ 146 Hz, 1 P, μ-P), 15.6 (d, $^1J_{PRh}$ 207 Hz, 1 P, $P(n\text{-}Bu)_3$).

L = P(*m*-$C_6H_4SO_3Na)_3$ 8: Edukt **1** (95 mg; 0.1 mmol) und $P(m\text{-}C_6H_4SO_3Na)_3$ (54 mg; 0.1 mmol) umgesetzt in Methanollösung bei Raumtemperatur in 2 h ergaben nach Entfernung des Lösemittels 145 mg (97%) rotes pulverförmiges Produkt **8**.

M_r 1462.12. ν(CO)-IR (CH_3OH, cm^{-1}): 2075 s, 2035 m, 1990 vs, 1977 sh, 1957 sh, 1934 s, 1843 w. δ-^{31}P-NMR (CH_3OH-d_4): 292.1 (dd, $^1J_{PRh}$ 139 Hz, $^2J_{PP}$ 26.4 Hz, 1 P, μ-PCy_2), 34.6 (dd, $^1J_{PRh}$ 213 Hz, $^2J_{PP}$ 20 Hz, 1 P, $P(m\text{-}C_6H_4SO_3Na)_3$.

L = HPR_2 (M = Re, R = Cy 9, Ph 10, Menthyl 11 a sowie 11 b (M = Mn), M_2 = MnRe, R = Cy 12): Edukt **1** (70 mg; 0.07 mmol) und HPR_2 (ReCy, 16.4 µL; Ph 14 µL; Menthyl 23.7 mg; 0.08 mmol) reagierten bei T = –20 °C (R = Cy), –50 °C (R = Ph, Menthyl) zu den orangefarbenen Feststoffen $Re_2Rh(HPR_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_7$ mit den Produktausbeuten **9** (70 mg; 85%), **10** (42 mg; 54%), **11 a** (80 mg; 92%). Edukt **3** (50 mg; 0.06 mmol) und $HPCy_2$ (16 µL; 0.08 mmol) ergaben bei –50 °C 46 mg (77%) rotbraunes Produkt **12**.

9, M_r 1122.94. ν(CO)-IR (CH_2Cl_2, cm^{-1}): 2076 s, 2035 vs, 1989 s, 1989 v, 1976 sh, 1955 sh, 1931 s, 1827 w. δ-^{31}P-NMR ($CDCl_3$): 282 (d, $^1J^{PRL}$ 135 Hz, 1 P, μ-PCy_2), 13.3 (dd, $^1J_{PRh}$ 250 Hz, $^2J_{PP}$ 5.3 Hz, 1 P, $HPCy_2$) und protonengekoppelt $^1J_{Ph}$ 321 Hz.

10, M_r 110.76. ν(CO)-IR (CH_2Cl_2, cm^{-1}): 2076 s, 2037 vs, 1991 s, 1978 sh, 1958 sh, 1935 s, 1842 w. δ-^{31}P-NMR ($CDCl_3$): 284.7 (dd, $^1J_{PRh}$ 132 Hz, $^2J_{PP}$ 5 Hz, 1 P, μ-PCy_2), 5.3 (dd, $^1J_{PRh}$ 208 Hz, $^2J_{PP}$ 6 Hz, 1 P,) und protonengekoppelt $^1J_{PP}$ 345 Hz.

11 a, M_r 1233.17. ν(CO)-IR (CH_2Cl_2, cm^{-1}): 2075 s, 2035 s, 1988 s, 1975 sh, 1956 sh, 1930 s, 1824 w. δ-^{31}P-NMR ($CDCl_3$): 278.4 (dd, $^1J_{PRh}$ 138 Hz, $^2J_{PP}$ 4 Hz, 1 P, μ-PCy_2), –32.0 (d, $^1J_{PRh}$ 203 Hz, 1 P, $HPMen_2$) und protonengekoppelt $^1J_{PH}$ 324 Hz.

11 b, **2** (150 mg; 0.225 mmol) und $HP(Menthyl)_2$ (80 mg, 0.27 mmol) wurden bei T = –60 °C umgesetzt und lieferten 205 mg (94%) grünen Feststoff.

Mr 970.64. ν(CO)-IR (CH_2Cl_2, cm^{-1}): 2058 s, 2017 vs, 1986 s, 1977 s, 1955 sh, 1934 s, 1813 w. δ-^{31}P-NMR ($CDCl_3$): 335.0 (d, $^1J_{PRh}$ 141 Hz, 1 P, μ-P); –30.2 (d, $^1J_{PRh}$ 204 Hz, 1 P, $HPCy_2$) und protonenentkoppelt $^1J_{PH}$ 325 Hz.

12, M_r 991,59. ν(CO)-IR (CH_2Cl_2, cm^{-1}): 2076 s, 2025 vs, 1991 s, 1978 sh, 1958 sh, 1937 s, 1813 w. δ-^{31}P-NMR ($CDCl_3$): 283.8 (d, $^1J_{PRh}$ 128 Hz, 1 P, μ-PCy_2), 9.9 (d, $^1J_{PRh}$ 199 Hz, 1 P, $HPCy_2$) und protonengekoppelt $^1J_{PH}$ 320 Hz.

$[MnRh((\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}H)(CO)_5Mn(\mu\text{-}PR_2)(CO)_4]$ (R = Cy **13**, Ph **14**, Menthyl **15**) R = Cy, **13**. **2** (150 mg; 0.22 mmol) und $HPCy_2$ (48.5 µL; 0.24 mmol) ergaben analog bei T = –40 °C eine grüne Reaktionslösung, deren Farbe sich nach gelb beim Aufwärmen änderte. Die Produktaufarbeitung ergab außer Edukt **2** (15 mg) 160 mg (85%) gelben Feststoff **13**.

M_r 860.42. ν(CO)-IR (CH_2Cl_2, cm^{-1}): 2066 w, 2051 s, 1979 vs, 1956 s. δ-^{31}P-NMR ($CDCl_3$): 224.3 (d, $^1J_{PRh}$ 82 Hz, 2 P, μ-P). δ-^{1}H-NMR ($CDCl_3$): –11.0 (dt, $^2J_{PH}$ 15 Hz, $^1J_{RhH}$ 15 Hz, 1 H, μ-H).

R = Ph, **14**. **2** (100 mg; 0.15) und $HPPh_2$ (27.5 µL; 0.17 mmol) umgesetzt bei T = –60 °C lieferten 76 mg (60%) gelbes Produkt.

M_r 848.35. ν(CO)-IR (CH_2Cl_2, cm^{-1}): 2072 w, 2033 w, 1987 vs, 1958 s. δ-^{31}P-NMR ($CDCl_3$): 230 (m, breit, μ-P), 172 (m, breit, μ-P), 224.0 (d, $^1J_{RhP}$ 75 Hz, μ-P), 176.3 (d, $^1J_{PRh}$ 87 Hz, μ-P).

R = Menthyl, **15**. **11 b** (100 mg; 0.10 mmol) in THF-Lösung lagerte sich in 1 h bei 50 °C zu **15** quantitativ um.

M_r 970.64. ν(CO)-IR (CH_2Cl_2, cm^{-1}): 2069 w, 2050 m, 1984 vs, 1952 s, 1936 m. δ-^{31}P-NMR ($CDCl_3$): 209.0 (t, $^1J_{PRh}$ 95 Hz, $^2J_{PP}$ 95 Hz, 1 P, μ-P), 200.5 (dd, $^1J_{PRh}$ $^2J_{PP}$ 100 Hz, 1 P, μ-P). δ-^{1}H-NMR (ddd, $^1J_{HRh}$ 5 Hz, $^2J_{HP}$ 11 Hz, $^2J_{HP}$ 23 Hz, 1 H, μ-H) als Zuordnungsvorschlag.

Reaktionen mit Komponenten einer Hydroformylierung

Kohlenmonoxid. $MRh(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_7M(CO)_5$ (M = Re, **16**; M = Mn **17**). Die Edukte **1** und **2** (1,50 mg; 0.05 mmol und **2**, 50 mg; 0.07 mmol) in 5 mL Methanol suspendiert wurden 12 h bei p_{CO} = 2 bar im Glasautoklaven gerührt. Dabei schied sich ein gelber (M = Re) bzw. orangefarbener (M = Mn) Niederschlag ab, der durch Filtration isoliert und zunächst unter Argonatmosphäre und darauf kurzfristig im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde. Produktausbeuten: 40 mg (80%) gelber Feststoff **16** und 38 mg (76%) orangefarbener Farbstoff **17**.

M_r 1008.70. ν(CO)-IR (CH_2Cl_2, cm^{-1}): 2116 w, 2070 v, 2039 w, 2018 vs, 2011 sh, 1977 m, 1933 m und n-Hexanlösung: 2116 w, 2070 m, 2039 s, 2018 vs, 2011 sh, 1983 s, 1945 s. δ-^{31}P-NMR ($CDCl_3$): 148.1 (d, $^1J_{PRh}$ 67 Hz, 1 P, μ-P).

M_r 746.18. ν(CO)-IR (CH_2Cl_2, cm^{-1}): 2099 m, 2047 vs, 2039 sh, 2012 vs, 1995 s, 1980 sh, 1943 m und n-Hexanlösung: 2099 m, 2049 vs, 2039 vs, 2024 s, 2012 vs 1999 vs, 1985 s, 1968 w, 1956 m, 1950 vs. δ-^{31}P-NMR ($CDCl_3$): 225.8 (d, $^1J_{PRh}$ 72 Hz, 1 P, μ-P).

1-Hexen. $[Re_2Rh(CH_2{=}CH\text{–}C_4H_9)(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2(CO)_7]$. In einem 50 mL Schlenkrohr wurde **1** (140 mg; 0.15 mmol)

in 10 mL 1-Hexen suspendiert und 12 h unter Rückfluss des Lösemittels erhitzt. Zur Produktabtrennung erfolgte die Entfernung von 1-Hexen im Ölpumpenvakuum und der erhaltene Feststoff wurde dickschichtchromatografisch (Eluent CH_2Cl_2/*n*-Hexen von 1/5) in zwei Fraktionen aufgetrennt. Nach fallenden R_f-Werten enthielt die 1. Fraktion Edukt (86 mg) und die 2. das orangefarbene Produkt (43 mg; 30%).

M_r = 1008.85. ν(CO)-IR (CH_2Cl_2, cm^{-1}): 2082 s, 2035 s, 1997 vs, 1983 s, 1960 sh, 1941 m, 1838 w. δ-^{1}H-NMR ($CDCl_3$) 0.91 (t, $^3J_{HH}$ 6.9 Hz, 3 H, CH_3), 1.2–2.3 (m, 28 H, Cy und Alkylgruppen aus 1-Hexen), 3.69–3.80 (m, 2 H, CH_2 = 4.94–5.06 (m, 1 H, =CH–R). δ-^{31}P-NMR ($CDCl_3$): 302.0 (d, $^1J_{PRh}$ 122 Hz, 1 P, μ-P).

Wasserstoff. Jeweils 0.1 mmol Edukte **1**, **2**, und **13** wurden in 5 mL Methanol suspendiert und in Gegenwart von Wasserstoff (p_{H2} 2 bar) im Glasautoklaven 3 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Der erhaltene gelbe Niederschlag wurde mit einer Fritte (Pore 4) isoliert, in wenig Methanol einmal gewaschen und unter Argon getrocknet. Beim Einengen des Filtrats bilden sich stets Zerfallsprodukte.

Analog wurden jeweils mit **1** (100 mg) 30 mg Produkt, **2** (80 mg) 27 mg, **13** (50 mg) 32 mg Produkt erhalten. δ-^{31}P- sowie ^{1}H-NMR-Daten sind in Tabelle 1 genannt.

Die ausgeheizten druckfesten NMR-Röhrchen wurden unter Argonatmosphäre abgekühlt, mit den Feststoffen, Lösemittel und gegebenenfalls Substrat befüllt und verschlossen. Danach wurde dreimal mit $H_{2(g)}$ bzw. $CO_{(g)}$ gespült und der gewünschte Druck eingestellt. Vor jeder Messung erfolgte mehrmaliges Schütteln zur Sättigung der flüssigen Phase mit den Reaktionsgasen. Nach dieser Verfahrensweise wurden die Edukte **1**, **2**, **9**, **13** und die Triphenylphosphanderivate von **1** und **2** in THF-d_8-Lösungen in Gegenwart von Wasserstoff (p_{H2} 2 bar) bzw. $NaBH_4$ (Überschuss) bei Raumtemperatur vermessen (Messergebnisse in Tabelle 1).

Reaktionen mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid. In Gegenwart des Gasgemisches CO/H_2 ($p_{CO} = p_{H2} = 2$ bar) wurden analoge NMR-Messungen in $CDCl_3$ bzw. THF-d_8 durchgeführt. (Messergebnisse in Tabelle 1).

Katalysen

Durchführung. Ein ausgeheizter Glasautoklav wurde unter Argonatmosphäre abgekühlt, mit Katalysator, Substrat und Lösemittel befüllt und verschlossen. Nachfolgend wurde der Autoklav dreimal mit Wasserstoff gespült und die gewünschten H_2- und CO-Partialdrücke bei Raumtemperatur eingestellt. Zur Temperatureinstellung diente ein Thermostat (±1 °C). Nach Beendigung der Katalyse wurde der Autoklav sofort in kaltem Wasser gekühlt, geöffnet und die Reaktionslösung nach Zugabe von 200 µL Octanal (98%ig; 1.257 mmol) als interner Standard gaschromatografisch analysiert. Die Messergebnisse sind in Tabelle 2 genannt.

Die bearbeitete Thematik wurde durch DFG-Mittel gefördert.

Literatur

[1] R. D. Adams, Z. Li, P. Swepton, W. Wu, J. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc*. **1992**, *114*, 10657.

[2] a) D. F. Shriver, H. D. Kaesz und R. D. Adams, *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, VCH, New York **1990**; b) B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York **1992**; c) G. Schmid, *Cluster and Colloids*, VCH, New York **1994**; d) C. Fyhr, M. Garland, *Organometallics*, *1753*; e) H.-J. Haupt, R. Wittbecker, U. Flörke, *J. Organomet. Chem*. **1996**, 213; f) P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, *Metal Clusters in Chemistry*, Vol. 2 **1999**, Wiley-VCH, Weinheim; g) L. H. Gade, *Angew. Chem*. **2000**, *112*, 2768.

[3] H.-G. Beckers, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Angew. Chem*. **1995**, *107*, 1464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1995**, *34*, 1325.

[4] a) U. Flörke, H.-G. Beckers, H.-J. Haupt, *Inorg. Chem*. **1994**, *33*, 3481; b) H.-G. Beckers, Dissertation **1995**, Paderborn.

[5] B. R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, **1973**, Wiley, New York.

[6] B. L. Shaw, L. R. Fontaine, J. D. Kennedy, J. M. Vila, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2401.

[7] P. Haferkamp, H.-J. Haupt, R. Wittbecker, unveröffentlicht.

[8] a) R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc*. **1961**; b) R. Ugo, *Aspects of Homogeneous Catalysis*, D. Reidel, *Publ. Comp*. **1974**, Vol. 2, Dordrecht; c) I. Wender, P. Pino, *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, **1976**, Vol. 2, Interscience Publ., New York; d) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintuer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524.

[9] R. M. Laine, *J. Mol. Cat*. **1982**, 137.

[10] M. R. Churchill, K. N. Amoh, H. J. Wassermann, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1609.

[11] A. M. Arif, T. A. Bright, R. A. Jones, C. M. Nunn, *J. Am. Chem. Soc*. **1988**, *110*, 6894.

[12] D. A. Bohling, T. P. Gill, K. R. Mann, *Inorg. Chem*. **1981**, *20*, 194.

[13] J. A. Gladysz, G. M. Williams, W. Tam, D. L. Johnson, D. W. Packer, *Inorg. Chem*. **1979**, *18*, 553.

[14] J. A. Iggo, M. J. Mays, P. R. Raithby, K. Hendrik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 205.

[15] a) H.-J. Haupt, P. Balsaa, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **1987**, *548*, 151; b) C. Heinekamp, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Inorg. Chem*. **1990**, *29*, 2955; c) H. Schnieder, Dissertation **1990**, Paderborn; d) H.-J. Haupt, A. Merla, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **1994**, *620*, 999; e) H.-G. Beckers, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 442.

[16] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 3 (3. Auflage), F. Enke Verlag, Stuttgart **1981**.