

Synthese und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_4[\text{AuMn}(\text{CO})_5]_2$ und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$

Synthesis and Crystal Structure of $(\text{Ph}_3\text{PAu})_4[\text{AuMn}(\text{CO})_5]_2$ and $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$

Markus Richter^a, Dieter Fenske^b und Joachim Strähle^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,

Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen

^b Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstr., 76131 Karlsruhe

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Strähle. E-mail: joachim.straehle@uni-tuebingen.de

Herrn Professor Hans Hartl zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **55 b**, 907–912 (2000); eingegangen am 1. Juli 2000

Manganese Gold Cluster, Rhenium Gold Cluster

The reaction of $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ with the cluster cation $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8]^{2+}$ in thf yields the heterometallic cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4[\text{AuMn}(\text{CO})_5]_2$ (**1**) as the main product besides small amounts of $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Mn}(\text{CO})_4$. The former crystallizes as **1**·thf in form of red blocks in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $a = 1391.0(1)$, $b = 1426.7(1)$, $c = 2308.3(2)$ pm, $\alpha = 92.87(1)$, $\beta = 97.54(1)$, $\gamma = 96.43(1)^\circ$ and $Z = 2$. The inner Au_6 skeleton of the almost centrosymmetrical cluster consists of two Au_4 tetrahedra sharing one edge. Two gold atoms bind a $\text{Mn}(\text{CO})_5$ fragment, whereas to the other four gold atoms phosphine ligands are coordinated. The Au-Au distances range from 263.2(1) to 281.9(1) pm, and the Au-Mn distances are 256.6(3) and 256.9(2) pm. By the reaction of $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8]^{2+}$ with $[\text{Re}_2(\text{CO})_9]^{2-}$ the cluster $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ (**2**) is obtained in low yield besides the homometallic cluster $[(\text{AuPPh}_3)_7]^+$ as the main product. **2** crystallizes from toluene as **2**· C_7H_8 in the form of yellow blocks with the orthorhombic space group $\text{Pna}2_1$, and $a = 1758.7(3)$, $b = 1648.7(5)$, $c = 2049.3(5)$ pm. The four metal atoms form a planar lozenge with the Re atom in equatorial position. The Re-Au distances range from 271.2(1) to 273.7(1) pm, and the Au-Au distances are 278.2(1) and 278.4(1) pm.

Einleitung

In vorausgehenden Arbeiten [1, 2] hatten wir gezeigt, daß die Photolyse einer Mischung von R_3PAuN_3 und einem Metallcarbonylkomplex in THF zur Bildung von heterometallischen Goldclustern führt, in denen die CO-Liganden des zentralen Heteroatoms partiell durch R_3PAu -Gruppen substituiert sind. Analoge Clusterkationen mit Wolfram als Heteroatom, $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{AuPPh}_3)_5]^+$, $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ und $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{AuPPh}_3)_7]^+$ synthetisierten Steggerda *et al.* [3] aus $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8]^{2+}$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{W}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$. Wir haben nun ebenfalls versucht, ausgehend vom Clusterkation $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8]^{2+}$ [4] neue Heterometallcluster darzustellen. Als Reaktionspartner wählten wir die Carbonylmetallate $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ [5] und $[\text{Re}_2(\text{CO})_9]^{2-}$ [6] und erhielten dabei $(\text{Ph}_3\text{PAu})_4[\text{AuMn}(\text{CO})_5]_2$ (**1**) und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ (**2**). Mit einer entsprechenden Reaktion hatten zuvor schon J. W. A. van der Velden *et al.* [4, 7] $(\text{Ph}_3\text{PAu})_4[\text{AuCo}(\text{CO})_4]_2$ aus

dem Clusterkation $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7]^{2+}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ dargestellt. $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ und die analoge Manganverbindung $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Mn}(\text{CO})_4$ wurden bereits von Ellis und Faltynek [8] durch Umsetzung von Ph_3PAuCl mit den Carbonylmetallaten $[\text{M}(\text{CO})_4]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) synthetisiert. Wir konnten $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Mn}(\text{CO})_4$ durch Photolyse einer Mischung von $\text{Ph}_3\text{PAuMn}(\text{CO})_5$, Ph_3PAuN_3 und Ph_3PAuNCO in THF gewinnen [9].

Ergebnisse

*Synthese und Eigenschaften von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_4[\text{AuMn}(\text{CO})_5]_2$ (**1**) und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ (**2**)*

$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$, das aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{K}[\text{B}(\text{CH}(\text{Me})\text{Et})_3\text{H}]$ in THF erhalten wird [5], reagiert mit dem kationischen Goldcluster $[(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$ [4] zum Heterometallcluster $(\text{Ph}_3\text{PAu})_4[\text{AuMn}(\text{CO})_5]_2$ (**1**). Zur Isolierung von **1** wird die Reaktionslösung mit *n*-Hexan versetzt und das ausgefallene Rohprodukt nach Filtration zunächst mit Toluol ausge-

	1 · THF	2 · C ₇ H ₈
Formel	C ₈₆ H ₆₈ O ₁₁ P ₄ Mn ₂ Au ₆	C ₆₅ H ₅₃ O ₄ P ₃ ReAu ₃
Molmasse (g·mol ⁻¹)	2692,96	1768,08
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P1	Pna2 ₁
Gitterkonstanten: <i>a</i> (pm)	1391,0(1)	1758,7(3)
<i>b</i> (pm)	1426,7(1)	1648,7(5)
<i>c</i> (pm)	2308,3(2)	2049,3(5)
α (°)	92,87(1)	90
β (°)	97,54(1)	90
γ (°)	96,43(1)	90
Zellvolumen <i>V</i> (pm ³)	4502,9(6)·10 ⁶	5942(3)·10 ⁶
Formeleinheiten <i>Z</i>	2	4
Ber. Dichte ρ_x (g·cm ⁻³)	1,986	1,976
Meßtemperatur	-65 °C	-65 °C
Strahlung	Mo-K α	Mo-K α
Lin. Abs.koeff. μ (mm ⁻¹)	10,130	9,541
F(000)	2512	3328
Größe (mm); Habitus	— 0,25 × 0,20 × 0,15; Blöcke —	
Meßmethode	^a	ω -Scans
Meßbereich θ (°)	3,25 - 30,30	3,05 - 27,17
Meßbereich <i>h, k, l</i>	-19 → 19, -19 → 20, -32 → 32	-1 → 20, -1 → 19, -24 → 24
Gemessene Reflexe	31597	14382
Unabh. Reflexe	19185 [<i>R</i> (int) = 0,086]	12677 [<i>R</i> (int) = 0,059]
Anzahl beob. Reflexe	8471 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	7825 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]
Verfeinerte Parameter	1019	650
Absorptionskorrektur		ψ -Scans [24]
Min./max. Transmission		0,8256 / 0,9759
Strukturlösung	Direkte Methoden [25]	Direkte Methoden [25]
Strukturverfeinerung	SHELXL97 [26]	SHELXL97 [26]
Gütefaktoren <i>R1</i> / <i>wR2</i>	0,051 / 0,1059	0,056 / 0,100
Flack-Parameter		-0,030
GOF	0,825	1,003
Verwendete	HELENA [23], PLATON [24], SHELXS97 [25],	
Rechenprogramme	SHELXL97 [26], SCHAKAL [27]	
Hinterlegungsnummern ^b	CCDC 148196	CCDC 148197

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von [(Ph₃PAu)₄[AuMn(CO)₅]₂·C₄H₈O (1·THF) und (Ph₃PAu)₃Re(CO)₄·C₇H₈ (2·C₇H₈).

^a Lokalisierung und Auswertung der Reflexe mit den Programmen PROFILE, EMS und INTEGRATE der Fa. Stoe. ^b Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK, unter Angabe der Hinterlegungsnummer und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

laugt, ehe es mit THF wieder gelöst wird. Aus der THF-Lösung kann **1** durch Zugabe von *n*-Hexan als Hauptprodukt weitgehend rein isoliert werden, während sich der mit Toluol ausgelaugte geringere Anteil als (Ph₃PAu)₃Mn(CO)₄ [8, 9] erwies, das anhand seines IR- und Massenspektrums identifiziert wurde. Einkristalle der beiden Produkte können durch Übersichten der entsprechenden Lösungen mit *n*-Hexan gewonnen werden.

1 bildet luftstabile, THF-haltige, rote Kristalle. Im Infrarotspektrum werden die CO-Valenzschwingungen als eine sehr breite und eine scharfe Absorption bei 1935 und 2037 cm⁻¹ mit jeweils hoher Intensität beobachtet. Sie entsprechen gut den Schwingungen im Mn₂(CO)₁₀, die bei 1983, 2013 und 2044 cm⁻¹ gefunden werden [10], sind jedoch gegenüber den Wellenzahlen des unkoordinierten

Carbonylmetallats [Mn(CO)₅]⁻ (1862 und 1898 cm⁻¹ [5]) aufgrund der Donorfunktion zu deutlich höheren Werten verschoben.

Im FAB-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak neben weiteren Signalen beobachtet, die insbesondere durch Abspaltung ganzer Ligandgruppen PPh₃ und Mn(CO)₅ sowie von CO und AuPPh₃-Gruppen entstehen. Interessanterweise werden aber auch zwei Signale beobachtet, die durch Anlagerung eines Au-Atoms oder einer AuPPh₃-Gruppe an das Molekülion entstehen (siehe Experimenteller Teil).

Die Reaktion von [(AuPPh₃)₈]²⁺ mit [Re₂(CO)₉]²⁻ [6] führt in THF zur Bildung eines Gemischs von [(AuPPh₃)₇]⁺ [11] und (Ph₃PAu)₃Re(CO)₄ (**2**). Nach Abziehen des Lösungsmittels kann **2** mit Toluol extrahiert wer-

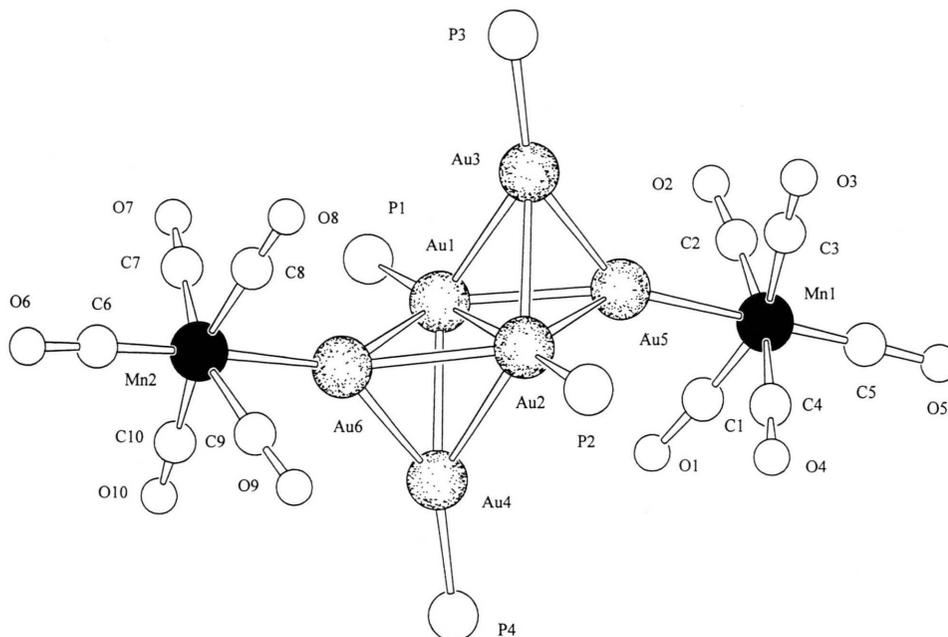


Abb. 1. Struktur von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_4[\text{AuMn}(\text{CO})_5]_2$ (**1**) [27]. Aus Gründen der besseren Übersicht wurden von den Phosphanliganden nur die P-Atome gezeichnet.

den, während der Homometallcluster im Rückstand verbleibt und nach Kristallisation aus THF durch eine Strukturanalyse identifizierbar ist. Durch Überschichten der Toluollösung von **2** mit *n*-Hexan werden luftstabile, gelbe Kristallblöcke der Zusammensetzung $2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ erhalten. **2** wurde bereits 1977 von J. E. Ellis und Faltynek [8] aus Ph_3PAuCl und $[\text{Re}(\text{CO})_4]^{3-}$ dargestellt.

Die CO-Valenzschwingungen werden bei 1875, 1900 und 1990 cm^{-1} beobachtet. Sie sind aufgrund der Donoreigenschaften des $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3$ -Fragments gegenüber den Frequenzen im $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (1976, 2014 und 2070 cm^{-1} [10]) zu niederen Wellenzahlen verschoben. Für das Carbonylmetallat $[\text{Re}_2(\text{CO})_9]^{2-}$ werden Bandenlagen zwischen 1860 und 2033 cm^{-1} angegeben [6]. Interessanterweise werden auch im FAB-Massenspektrum von **2** Signale beobachtet, die durch Anlagerung einer AuPPh_3 -Gruppe an das Molekulation entstehen. Das Signal höchster Intensität entspricht dem Ion $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$. Außerdem wird mit 30% relativer Intensität das Ion $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{-Au}_4\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ detektiert. Der Molekulationenpeak $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ weist eine Intensität von 35% auf (Exp. Teil).

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] in $(\text{Ph}_3\text{PAu})_4[\text{AuMn}(\text{CO})_5]_2$ (**1**), Standardabweichungen in Klammern.

Au1-Au2	263,21(7)	Au1-Au3	278,07(9)
Au1-Au4	277,18(7)	Au1-Au5	281,9(1)
Au1-Au6	278,80(9)	Au2-Au3	279,02(7)
Au2-Au4	280,1(1)	Au2-Au5	279,79(8)
Au2-Au6	277,0(1)	Au3-Au5	264,9(1)
Au4-Au6	264,1(1)	Au1-P1	228,1(4)
Au2-P2	227,6(4)	Au3-P3	227,4(4)
Au4-P4	228,2(4)	Au5-Mn1	256,9(2)
Au6-Mn2	256,6(3)		

Diskussion der Strukturen von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_4[\text{AuMn}(\text{CO})_5]_2$ (**1**) und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ (**2**)

Tabelle 1 enthält die Kristalldaten und Angaben zur Strukturlösung von **1** und **2**. In den Tabellen 2 und 3 sind ausgewählte Bindungslängen angegeben.

Die Molekülstruktur von **1** entspricht der von van der Velden *et al.* [4, 7] bestimmten Struktur von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_4[\text{AuCo}(\text{CO})_4]_2$, und zwar nehmen die $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Baugruppen die Positionen der $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen ein (Abb. 1). Van der Velden *et al.* [7] berichten über eine zentrosymmetrische Struktur mit einer Formeleinheit in der triklinen

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] in $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ (**2**), Standardabweichungen in Klammern.

Au1-Au2	278,2(1)	Au2-Au3	278,4(1)
Re-Au1	273,6(1)	Re-Au2	271,2(1)
Re-Au3	273,7(1)	Au1-P1	231,7(5)
Au2-P2	229,7(4)	Au3-P3	230,2(5)
Re-C1	188(2)	Re-C2	197(2)
Re-C3	195(2)	Re-C4	194(2)

Elementarzelle, die jedoch bezüglich der Phenylgruppen der Phosphanliganden fehlgeordnet ist. Wir fanden zunächst eine analoge trikline Elementarzelle mit einer ebenfalls fehlgeordneten Struktur. Da sich der Kristall während der Messung mit einem konventionellen Einkristalldiffraktometer im Röntgenstrahl langsam zersetzte und die Standardreflexe einen Intensitätsverlust von 40% anzeigten, haben wir die Messung mit dem wesentlich schnelleren Flächendetektor (IPDS, Stoe) wiederholt. Hierbei zeigte sich, daß schwache Überstrukturreflexe auftreten, die eine Verdopplung der Elementarzelle erfordern. Unter diesen Bedingungen konnten alle C-Atome der Phenylgruppen sowie die P-Atome und die Atome Au1 und Au2 eindeutig lokalisiert werden. Lediglich bei den Goldatomen Au3 bis Au6 ergab sich noch eine Fehlordnung. Sie kann mit einer zweiten, alternativen Lage des Au_6 -Gerüsts erklärt werden, die durch Rotation des Au_6 -Gerüsts um die Achse Au1-Au2 entsteht und zu etwa 17% besetzt ist (Abb. 2). Interessanterweise berichten auch van der Velden *et al.* von einer Zersetzung ihres Kristalls im Röntgenstrahl, die in diesem Fall sogar 75% betrug. Um zu klären, ob auch in diesem Fall eine Überstruktur auftritt, haben wir Kristalle der Verbindung $(\text{Ph}_3\text{PAu})_4[\text{AuCo}(\text{CO})_4]_2$ dargestellt und mit dem Flächendetektor untersucht. Bei längerer Belichtungszeit ergaben sich schwache Überstrukturreflexe, die eine Vervielfachung der von van der Velden *et al.* [4, 7] angegebenen Elementarzelle (Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 2118,5(2)$; $b = 2136,8(2)$; $c = 2187,3(2)$ pm; $\alpha = 113,27(8)^\circ$; $\beta = 113,62(8)^\circ$; $\gamma = 96,51(9)^\circ$; $V = 7888,4(1) \cdot 10^6$ pm³; $Z = 4$) erfordern. Die Strukturverfeinerung zeigte, daß bei Annahme der Überstruktur die Kohlenstoffatome der Phenylgruppen genauer zugeordnet werden können.

In der Struktur von **1** bilden die sechs Goldatome ein weitgehend zentrosymmetrisches Gerüst aus zwei über eine gemeinsame Kante verknüpften Tetraedern. Die Au-Au-Abstände liegen zwischen 263,2 und 281,9 pm (Tab. 2). Dabei entsprechen die

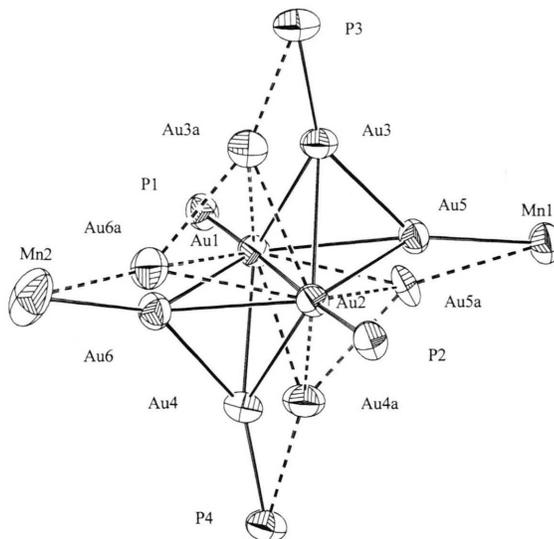


Abb. 2. Darstellung des Fehlordnungsmodells des inneren Strukturgerüsts $\text{Au}_6\text{P}_4\text{Mn}_2$ von **1**. Die Atomlagen Au3 bis Au6 sind zu etwa 83% und die alternativen Lagen Au3a bis Au6a zu 17% besetzt [24].

kürzesten Abstände wie in der analogen Cobaltverbindung den beiden äußeren Tetraederkanten Au3-Au5 und Au4-Au6 sowie der gemeinsamen zentralen Kante Au1-Au2. Sie sind mit den Abständen zwischen dem zentralen und den peripheren Goldatomen in zentrierten homoatomaren Goldclustern vergleichbar [12].

Ein analoges Au_6 -Gerüst aus zwei über eine gemeinsame Kante verknüpften Tetraedern wird auch als Clusterkation $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6]^{2+}$ gefunden [13]. Eine MO-Betrachtung zeigt, daß für Au_6 -Cluster die bitetraedrische gegenüber der oktaedrischen Struktur die stabilere Anordnung mit den effektivsten Gold-Gold-Bindungen darstellt [14]. Ein ursprünglich als $[(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{PAu}]_6^{2+}$ formulierter oktaedrischer Cluster [15] erwies sich dementsprechend nachträglich als $[(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{PAu}]_6\text{C}^{2+}$ [16] mit einem zentralen C-Atom.

Die Au-Mn-Abstände in **1** betragen 256,6(3) und 256,9(2) pm. Sie entsprechen kovalenten Einfachbindungen. Vergleichbare Au-Mn-Abstände werden im $\text{Ph}_3\text{PAuMn}(\text{CO})_5$ (252(3) pm [17]) und im $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Mn}(\text{CO})_4$ (258,4(4) bis 262,0(4) pm [9]) gefunden. Die Au-P-Abstände liegen im erwarteten Bereich von 227,4(4) bis 228,2(4) pm (Tab. 2).

$(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ kristallisiert mit einem Molekül Toluol pro Formeleinheit isotyp zu der

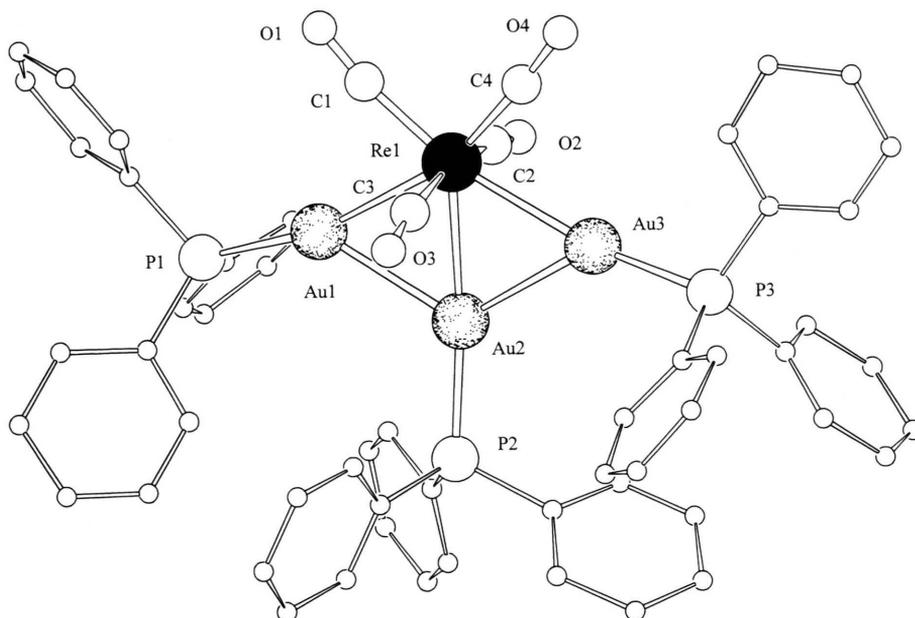


Abb. 3. Struktur von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ (2) [27].

von J. E. Ellis [18] für die Manganverbindung $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Mn}(\text{CO})_4$ bestimmten orthorhombischen Struktur in der Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ (Tab. 1). Demgegenüber hatten wir in einer vorausgehenden Arbeit [9] für die Manganverbindung solvatfreie Kristalle mit der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/n$ gefunden.

Das Au_3Re -Gerüst bildet wie die Au_3Mn -Teilstruktur der Manganverbindung eine planare Raute, die aus zwei Au_2Re -Dreiecken mit einer gemeinsamen Re-Au-Kante gebildet wird (Abb. 3). Diese Atomanordnung ermöglicht nahezu gleichlange Abstände des Re-Atoms zu allen drei Goldatomen. Sie betragen 271,2(1) - 273,7(1) pm (Tab. 3) und entsprechen der Erwartung für kovalente Bindungen. Die Au-Au-Abstände sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang. Mit 278,3 pm repräsentieren sie starke Wechselwirkungen. In der entsprechenden Manganverbindung [9] sind die Abstände mit 276,7 pm vergleichbar.

Interessanterweise gibt es für Au_3M -Cluster alternative Strukturen einer Raute und eines Tetraeders. Die Struktur einer Raute wird außerdem bei $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{H}_2\text{Re}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ [19] und bei $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2\text{NO})]^+$ [20] gefunden, während die häufiger auftretende tetraedrische Struktur beispielsweise in $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Co}(\text{CO})_3$ [21] und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{V}(\text{CO})_5$ [22] vorliegt. Wir erklären die verschiedenen Strukturen am Beispiel der Verbindungen $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Co}(\text{CO})_3$ [21] und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3$ -

$\text{Mn}(\text{CO})_4$ [9] mit elektronischen Gegebenheiten. Die $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Gruppe verfügt über ein radiales und zwei tangential Valenzorbitale, die mit den Orbitalen der Ph_3PAu -Gruppen bei einer tetraedrischen Anordnung offenbar besser überlappen können. Die Baugruppe $\text{Mn}(\text{CO})_4$ verfügt demgegenüber neben dem radialen nur über ein tangential Valenzorbital. Hier ermöglicht vermutlich die planare MAu_3 -Struktur die effektivere Bindung [9].

Experimentelles

$(\text{Ph}_3\text{PAu})_4[\text{AuMn}(\text{CO})_5]_2$

Zu 117 mg $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (0,30 mmol) gelöst in 15 ml THF werden unter Rühren 0,75 ml (0,75 mmol) einer 1 mol/l Lösung von $\text{KB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ (K-Selectride, Aldrich) in THF gegeben. Nach 30 min wird die Reaktionsmischung zu einer Suspension von 760 mg $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8](\text{NO}_3)_2$ (0,20 mmol) in 10 ml THF zugepft. Es bildet sich eine rotbraune Lösung, die noch 2 h bei R. T. gerührt wird, ehe man vom geringen Anteil an Unlöslichem abfiltriert und mit dem dreifachen Volumen an *n*-Hexan versetzt. Zur Vervollständigung der Fällung läßt man den Ansatz einen Tag im Kühlschrank stehen. Anschließend wird filtriert, der Niederschlag mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird mit Toluol ausgelaut und danach mit THF aufgenommen. Beide Lösungen werden mit *n*-Hexan überschichtet und zur Kristallisation bei R. T. im Dunkeln aufbewahrt. Nach einer Woche haben

sich aus der THF-Lösung dunkelrote, quaderförmige Kristalle von **1**·THF in etwa 50% Ausbeute abgeschieden. In der Toluol-Lösung haben sich wenige gelbe Kristalle von (Ph₃PAu)₃Mn(CO)₄ gebildet.

IR [KBr]: $\nu(\text{CO})$ [cm⁻¹] 2037 (st), 1935 (breit, sst); FAB(5000)-MS: m/z (%) 3078,2(23) [Au₇(PPh₃)₅Mn₂(CO)₁₀]⁺, 2816,6(100) [Au₇(PPh₃)₄Mn₂(CO)₁₀]⁺, 2620,0(11) [Au₆(PPh₃)₄Mn₂(CO)₁₀]⁺ = M⁺, 2424,3(82) [Au₆(PPh₃)₄Mn(CO)₅]⁺, 2274,3(9) [Au₆(PPh₃)₃Mn₂(CO)₇]⁺, 2022,3(27) [Au₅(PPh₃)₃Mn₂(CO)₅]⁺, 2002,6(57) [Au₄(PPh₃)₄Mn(CO)₄]⁺, 1750,2(14) [Au₃(PPh₃)₄Mn(CO)₂]⁺, 1628,7(35) [Au₄(PPh₃)₃Mn]⁺.

(Ph₃PAu)₃Re(CO)₄

Zu 135 mg Re₂(CO)₁₀ (0,21 mmol) in 10 ml THF werden 0,45 ml (0,45 mmol) einer 1 mol/l Lösung von KB[CH(CH₃)C₂H₅]₃H (K-Selectride, Aldrich) in THF zugegeben. Anschließend wird 3 h bei R. T. gerührt. Dabei färbt sich die Lösung orangerot. Die Lösung tropft man nun zu einer Suspension von 760 mg [(Ph₃PAu)₃](NO₃)₂ (0,20 mmol) in 10 ml THF und rührt noch etwa 1 h. Nach Abtrennen einer geringen Menge an Unlöslichem wird mit dem dreifachen Volumen an *n*-Hexan versetzt und die Mischung zur Vervollständigung der Fällung für mehrere

Stunden im Kühlschrank belassen. Der Niederschlag wird danach abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt extrahiert man mit Toluol und überschichtet die Toluollösung mit *n*-Hexan. Nach einigen Tagen im Dunkeln haben sich gelbe, luftstabile Kristallblöcke von **2**·C₇H₈ in etwa 20% Ausbeute gebildet. Aus dem in Toluol unlöslichen Anteil kann [(AuPPh₃)₇](NO₃) mit THF aufgenommen und so isoliert werden. C₅₈H₄₅O₄P₃Au₃Re (1676,03): ber. C 41,57, H 2,71; gef. C 41,85, H 2,88. – IR [KBr]: $\nu(\text{CO})$ [cm⁻¹] 1990 (m), 1900 (breit, sst), 1875 (st). FAB(5000) MS: m/z (%) 2134,3(100) [(Ph₃P)₄Au₄Re(CO)₄]⁺, 1844,3(30) [(Ph₃P)₃-Au₄Re(CO)₃]⁺, 1675,4(35) [(Ph₃P)₃Au₃Re(CO)₄]⁺ = M⁺, 1582,6(5) [(Ph₃P)₂Au₄Re(CO)₃]⁺, 1377,5(15) [(Ph₃P)₃Au₃]⁺, 1115,0(20) [(Ph₃P)₂Au₃]⁺.

Dank

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie großzügig finanziell unterstützt. Der Firma H. C. Starck danken wir für die kostenlose Überlassung von Rheniummetall.

- [1] J. Strähle, *J. Organomet. Chem.* **488**, 15 (1995).
 [2] J. Strähle in: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby (eds): *Metal Clusters in Chemistry*, Vol. 1, p. 536, Wiley-VCH, Weinheim (1999).
 [3] T. G. M. M. Kappen, A. C. M. van den Broek, P. P. J. Schlebos, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. M. M. Smits, P. T. Beurskens, J. J. Steggerda, *Inorg. Chem.* **31**, 4075 (1992).
 [4] J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noordik, *Inorg. Chem.* **22**, 1913 (1983).
 [5] J. A. Gladysz, G. M. Williams, W. Tam, D. L. Johnson, D. W. Parker, J. C. Selover, *Inorg. Chem.* **18**, 553 (1979).
 [6] W. Tam, M. Marsi, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **22**, 1413 (1983).
 [7] J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, B. F. Otterloo, W. P. Bosman, J. H. Noordik, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 583 (1981).
 [8] J. E. Ellis, R. A. Faltynek, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 1801 (1977).
 [9] M. Holzer, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620**, 786 (1994).
 [10] N. Flitcroft, D. K. Huggins, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* **3**, 1123 (1964).
 [11] a) J. W. A. van der Velden, P. T. Beurskens, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noordik, M. Kolenbrander, J. A. K. M. Buskes, *Inorg. Chem.* **23**, 146 (1984); b) R. E. Marsh, *Inorg. Chem.* **23**, 3682 (1984).
 [12] P. J. Dyson, D. M. P. Mingos, in H. Schmidbaur (ed.): *Gold, Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology*, S. 511, Wiley-VCH, Weinheim (1999).
 [13] C. E. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, A. C. Wheeler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 687 (1986).
 [14] D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **232**, 171 (1982).
 [15] P. L. Bellon, M. Manasero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2423 (1973).
 [16] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **100**, 1602 (1988); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 1544 (1988).
 [17] D. M. P. Mingos, M. J. Watson, *Adv. Inorg. Chem.* **39**, 327 (1992).
 [18] J. E. Ellis, *Adv. Organomet. Chem.* **31**, 1 (1990).
 [19] B. R. Sutherland, K. Folting, W. E. Streib, D. M. Ho, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Amer. Chem. Soc.* **109**, 3489 (1987).
 [20] A. L. Casalnuovo, L. H. Pignolet, J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, J. J. Steggerda, *J. Amer. Chem. Soc.* **105**, 5957 (1983).
 [21] G. Beuter, A. Brodbeck, M. Holzer, S. Maier, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **616**, 27 (1992).
 [22] J. E. Ellis, *J. Amer. Chem. Soc.* **103**, 6106 (1981).
 [23] A. L. Spek, HELENA, Programm für die Reduktion von CAD4-Daten (1993).
 [24] A. L. Spek, PLATON, Programm zur Strukturdarstellung, Universität Utrecht (1996).
 [25] G. M. Sheldrick, SHELXS97, Programm zur Kristallstrukturbestimmung, Universität Göttingen (1997).
 [26] G. M. Sheldrick, SHELXL97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1997).
 [27] E. Keller, SCHAKAL92, Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen, Universität Freiburg (1992).