

Journal of Organometallic Chemistry, 437 (1992) 307–321
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22786

Synthese, Charakterisierung und Reaktivität heterodinuklearer Komplexe:



B. Walther, H.-C. Böttcher *, M. Scheer, G. Fischer

*Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
 Weinbergweg 16, O-4050 Halle / S. (Deutschland)*

D. Fenske

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstr., Gebäude 30.45,
 W-7500 Karlsruhe (Deutschland)*

und G. Süss-Fink

*Laboratoire de Chimie des Organométalliques et de Catalyse Homogène, Université de Neuchâtel,
 Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (Schweiz)*

(Eingegangen den 16. März 1992)

Abstract

$[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_4]$ (2) reacts with $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ and $\text{PPN}[\text{FeH}(\text{CO})_4]$ to give the heterodinuclear complexes $[(\text{CO})_3\text{Co}(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)\text{Rh}(\text{CO})(\text{HP}^t\text{Bu}_2)]$ (5) and $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)\text{Rh}(\text{CO})(\text{HP}^t\text{Bu}_2)]$ (4), respectively. Treatment of 5 with KH results in its anion, which is isolated as $\text{PPN}[(\text{CO})_3\text{Co}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)\text{Rh}(\text{CO})(\text{HP}^t\text{Bu}_2)]$ (PPN[8]). Substitution of one carbonyl ligand on the Co atom occurs with PPh_3 . The structure of the resulting complex $[(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{Co}(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)\text{Rh}(\text{CO})(\text{HP}^t\text{Bu}_2)]$ (7) has been determined by an X-ray diffraction study. Hydroformylation reactions with these complexes are reported.

Zusammenfassung

$[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_4]$ (2) reagiert mit $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ bzw. $\text{PPN}[\text{FeH}(\text{CO})_4]$ zu den heterodinuklearen Komplexen $[(\text{CO})_3\text{Co}(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)\text{Rh}(\text{CO})(\text{HP}^t\text{Bu}_2)]$ (5) bzw. $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)\text{Rh}(\text{CO})(\text{HP}^t\text{Bu}_2)]$ (4). 5 wird mit KH in sein Anion überführt, das als $\text{PPN}[(\text{CO})_3\text{Co}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)\text{Rh}(\text{CO})(\text{HP}^t\text{Bu}_2)]$ (PPN[8]) isoliert wird. PPh_3 substituiert einen Carbonylliganden am Co-Atom von 5. Die Struktur des resultierenden Komplexes $[(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{Co}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)\text{Rh}(\text{CO})(\text{HP}^t\text{Bu}_2)]$ (7) wurde röntgendiffraktometrisch bestimmt. Es wird über Hydroformylierungsreaktionen mit diesen Komplexen berichtet.

Correspondence to: Dr. B. Walther or Dr. D. Fenske.

* Arbeitsaufenthalt an der Universität Neuchâtel (1991/92).

Einleitung

Komplexverbindungen des Rhodiums sind in der Katalyse seit langem wohl etabliert [1]. Wir berichteten kürzlich über die Synthese, Struktur und Bindung koordinativ ungesättigter heteronuklearer Dreikerncluster des Typs $[M_2Rhcp_3(CO)_5](M=M)$ ($M = Mo, W$) und den Einsatz des Molybdänclusters als Katalysatorvorläufer für die heterogene CO-Hydrierung [2]. Vor diesem Hintergrund sind wir an weiteren ungesättigten heteronuklearen Rhodiumclustern und -komplexen interessiert. Diese Arbeit berichtet über die Synthese und Strukturaufklärung von phosphido-verbrückten FeRh- und CoRh-Zweikernkomplexen und ersten Untersuchungen zu ihrer Reaktivität.

Resultate und Diskussion

trans- $[Rh(C_2H_4)Cl(HP^tBu_2)]$ und $[Rh_2(\mu-Cl)_2(HP^tBu_2)_4]$

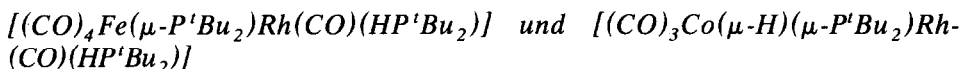
Die Reaktivität tertiärer Phosphane mit Cramer's Komplex $[Rh_2(C_2H_4)_4(\mu-Cl)_2]$ [3] zu Komplexen vom Wilkinson-Typ, $[RhCl(PR_3)_3]$, ist wohlbekannt [4]. U.W. sind analoge Reaktionen mit sekundären Phosphanen, R_2PH , noch nicht systematisch untersucht worden. Ph_2PH ergibt jedoch ebenfalls einen Komplex vom Wilkinson-Typ, $[RhCl(HPPh_2)_3]$ [5]. Bei der Reaktion von $[Rh(C_2H_4)_4(\mu-Cl)_2]$ mit HP^tBu_2 resultiert dagegen in guten Ausbeuten *trans*- $[Rh(C_2H_4)Cl(HP^tBu_2)]$ (1), d.h. der sterisch anspruchsvolle HP^tBu_2 -Ligand vermag hier nur zwei Koordinationsstellen am Rh^I -Zentralteilchen zu besetzen. Masters und Shaw [6] beschrieben die Bildung von $[RhCl(HP^tBu_2)_3]$ aus $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ in $EtOH/H_2O$ und die Tendenz dieses Komplexes zur Abspaltung eines Phosphanliganden.

1 wurde, wie auch die im folgenden beschriebenen Komplexe (Schema 1), elementaranalytisch und mittels spektroskopischer Methoden charakterisiert (s. Experimenteller Teil). Das EI Massenspektrum zeigt erwartungsgemäß keinen Molpeak sondern als höchstes Fragmentation den $M^+-C_2H_4$ Peak bei $m/e = 430$ (^{35}Cl). Die NMR-Daten (1H , $^1H\{^{31}P\}$, ^{31}P , ^{13}C) sind mit einer planaren *trans*-Konfiguration des Komplexes in Übereinstimmung. Das 1H -Spektrum enthält neben dem Dublett von Triplets für den C_2H_4 -Liganden ein charakteristisches Multiplett [7] für die H-Kerne der HP^tBu_2 -Liganden, deren *trans*-Anordnung vor allem durch die große PP-Kopplung belegt wird [8]. Das $^1H\{^{31}P\}$ -Spektrum zeigt, daß die H-Kerne des C_2H_4 -Liganden sowohl mit dem ^{103}Rh -Kern als auch mit den ^{31}P -Kernen koppeln, während die H-Kerne der Phosphanliganden nur mit den ^{31}P -Kernen koppeln.

Komplex 1 spaltet in siedendem Octan den Ethylenliganden ab und dimerisiert nahezu quantitativ zu $[Rh_2(\mu-Cl)_2(HP^tBu_2)_4]$ (2). Der Peak mit der höchsten Massenzahl im Massenspektrum ist identisch mit dem von 1 ($m/e = 430$) und entspricht dem monomeren Baustein von 2. Kryoskopische Molmassebestimmungen in Benzol und das einfache Dublett im 1H -NMR-Spektrum für die H-Kerne der tBu -Gruppen (*cis*-Anordnung der Phosphanliganden) belegen die dimere Struktur dieses Komplexes in Lösung.

Mit dem Ziel, in einem nachfolgenden Reaktionsschritt "Brücken-unterstützt" [9] Metallcluster aufzubauen, wurde 2 in THF mit $Tlcp$ zu $[Rhcp(HP^tBu_2)_2]$ (3) umgesetzt. Während Werner *et al.* [10] über die Metallierung von $[Rh(C_5Me_5)_2(HPMe_2)_2]$ mit $LiMe$ in Diethylether berichteten, ließ sich 3 mit $LiBu$ in THF

selbst bei längeren Reaktionszeiten oder bei Zusatz von Tetramethylethylendiamin nicht metallieren.



Versuche, phosphido-verbrückte Rh-Cluster durch Reaktion von **2** mit $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) zu synthetisieren, scheiterten. Als einziges isolierbares Produkt dieser Reaktionen wurde in hohen Ausbeuten *trans*- $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2]$ isoliert.

Die Reaktion von **2** in THF mit $\text{PPN}[\text{FeH}(\text{CO})_4]$ bzw. $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ dagegen ergibt die orange-gelben heterodinuklearen Komplexe $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)\text{Rh}(\text{CO})(\text{HP}^t\text{Bu}_2)]$ (**4**) bzw. $[(\text{CO})_3\text{Co}(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)\text{Rh}(\text{CO})(\text{HP}^t\text{Bu}_2)]$ (**5**) neben dem in einer konkurrierenden Carbonylübertragungsreaktion gebildeten *trans*- $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2]$. Im Falle der Darstellung von **4** überwiegt sogar dieses Konkurrenzprodukt, so daß die Ausbeute an **4** nur *ca.* 10% beträgt, während **5** mit 70% erhalten wird. Separate Experimente zeigten, daß *trans*- $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2]$ auch in siedendem THF nicht mit den anionischen Ausgangskomplexen reagiert. **5** bildet sich jedoch bei der Reaktion von $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2]$ zunächst mit AgPF_6 und nachfolgend mit $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in CH_2Cl_2 .

Komplex **4**, der zu einer Serie von $[(\text{CO})_3\text{LFe}(\mu\text{-PR}_2)\text{RhL}'\text{L}']$ -Komplexen ($\text{R} = \text{Ph}$: $\text{L} = \text{L}' = \text{PEt}_3$, $\text{L}'' = \text{CO}$; $\text{L} = \text{L}' = \text{PPh}_3$, $\text{L} = \text{CO}$ [11]. $\text{R} = t\text{Bu}$: $\text{L} = \text{HP}^t\text{Bu}_2$, $\text{L}'\text{L}'' = \text{COD}$ ($\text{COD} = \eta^4\text{-Cyclooctadien}$) [12]; $\text{L} = \text{L}' = \text{CO}$, $\text{L}'' = \text{HP}^t\text{Bu}_2$ [12,13]; $\text{L} = \text{HP}^t\text{Bu}_2$, $\text{L}' = \text{L}'' = \text{CO}$; $\text{L} = \text{L}' = \text{L}'' = \text{PMe}_3$; $\text{L} = \text{L}' = \text{PMe}_3$, $\text{L}'' = \text{CO}$ [14]. $\text{R} = \text{Cy}$: $\text{L} = \text{L}' = \text{PPh}_3$, $\text{L}'' = \text{CO}$; $\text{L} = \text{CO}$, $\text{L}'\text{L}'' = \text{COD}$ [15] gehört, wurde bereits von Jones *et al.* als Nebenprodukt der Pyrolyse von $[(\text{CO})_3(\text{HP}^t\text{Bu}_2)\text{Fe}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)\text{Rh}(\text{COD})]$ beobachtet [12] und kürzlich in guten Ausbeuten durch Umsetzung von *trans*- $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2]$ mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ in siedendem Toluol erhalten [13]. Die Infrarotspektren aller o.g. Komplexe dieses Typs enthalten eine Bande, die einem semi-verbrückenden Carbonylliganden, $\text{Fe}-\text{C}(\text{O}) \cdots \text{Rh}$, zuzuordnen ist. Für **4** wurde ein solcher Brückenligand kürzlich durch die Röntgen-Einkristalluntersuchung belegt [13].

$[(\text{CO})_4\text{Fe}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ (**6**), der ausschließlich CO-Liganden neben der $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$ -Brücke enthaltende Vertreter dieses Komplextyps, ist bisher nicht beschrieben worden. Wir erhielten **6** in *ca.* 40%iger Ausbeute bei dem Versuch, aus $\text{Na}[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_6(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)]$ und $[\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})_2]$ (Molverhältnis 1/0.5) den 46e-Cluster $[\text{Fe}_2\text{Rh}(\text{CO})_9(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)]$ zu synthetisieren. Der Ablauf dieser Reaktion ist unübersichtlich; außer **6** wurden $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HP}^t\text{Bu}_2)]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ neben weiteren nicht identifizierten Produkten nachgewiesen. Die spektroskopischen Daten von **6** entsprechen den Erwartungen (MS, NMR) mit Ausnahme des Befundes, daß das IR Spektrum weder im Festzustand noch in Lösung eine Bande für einen semiverbrückenden Carbonylliganden enthält. Hierin unterscheidet sich **6** von $[(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{Fe}(\mu\text{-PCy}_2)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{CO}]$ dessen Festkörper-IR Spektrum einen semiverbrückenden CO-Liganden ausweist, während im Lösungsspektrum keine entsprechende Bande auftritt [15]. Dies wird von den Autoren in Übereinstimmung mit ^{13}C -NMR-Untersuchungen von Roberts *et al.* [11] auf einen raschen CO-Ligandenaustausch zwischen dem Fe- und Rh-Atom zurückgeführt. Nach dieser Interpretation müßte der CO-Gruppeneustausch bei **6** auch im Festkörper entsprechend rasch erfolgen. Wird **6** in THF mit HP^tBu_2 versetzt, so erfolgt rasch

und quantitativ Bildung von **4**, wobei im Verlaufe dieser Substitutionsreaktion keine Beobachtungen gemacht wurden, die den zu **4** isomeren grünen Komplex $[(\text{CO})_3(\text{HP}^t\text{Bu}_2)\text{Fe}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ [14] als Intermediat vermuten lassen. Die Substitution erfolgt offenbar direkt am Rh-Atom.

Heterodinukleare CoRh-Komplexe beanspruchen Interesse da mit dieser Metallkombination für verschiedene katalytische Prozesse synergetische Effekte nachgewiesen wurden (vgl. z.B. [16]). Ihre Stammverbindung ist der nur bei tiefen Temperaturen stabile koordinativ ungesättigte Komplex $[\text{CoRh}(\text{CO})_7]$ [17]. CO-Substitution stabilisiert die Metallkombination: $[\text{CoRh}(\text{CO})_5(\text{PET}_3)_2]$ ist thermisch deutlich stabiler, unterliegt aber leicht der Heterolyse zu $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PET}_3)_2]^+$ und $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ [18]; $[\text{CoRh}(\text{CO})_3(\mu\text{-dppm})_2]$ ($\text{dppm} = (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2$) ist unter Erhalt der CoRh-Einheit zahlreichen Reaktionen zugänglich [19]. **5** leitet sich vom $[\text{CoRh}(\text{CO})_7]$ durch Ersatz von drei CO-Liganden durch H^tBu_2 , $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2^-$ und H^- ab. Auch diese Liganden stabilisieren die heterodinukleare Metallkombination in einem solchen Maße, daß CO-Substitution und Metallierung des Komplexes möglich sind. Die bei der Umsetzung von **5** mit $\text{PPN}[\text{FeH}(\text{CO})_4]$ in THF ablaufende Metallaustauschreaktion zu **4** sowie die quantitative Bildung von *trans*- $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2]$ (neben nicht identifizierten Co-enthaltenden Reaktionsprodukten) bei Gegenwart Chlorid-enthaltender Reaktionspartner sehr unterschiedlicher Art (z.B. CHCl_3 , ClP^tBu_2 , $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$) erfolgen jedoch unter Spaltung der CoRh-Bindung.

Ein CO-Ligand am Co-Atom wird leicht durch PPh_3 substituiert, $[(\text{PPh}_3)(\text{CO})_2\text{Co}(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)\text{Rh}(\text{CO})(\text{HP}^t\text{Bu}_2)]$ (**7**). Die Reaktion ist direkt mit PPh_3 möglich, findet aber auch in Gegenwart von PPh_3 -enthaltenden Komplexen, wie z.B. $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$) statt. CO-Substitution an heteronuklearen CoRh-Carbonylkomplexen mit Phosphanen erfolgt üblicher Weise bevorzugt am Rh-Atom [20]. Dies ist im Falle von **5** aufgrund des großvolumigen HP^tBu_2 -Liganden am Rhodiumatom erschwert, so daß die Substitution am Co-Atom erfolgt. Wahrscheinlich findet bei der Umsetzung von **5** mit ClP^tBu_2 zunächst ebenfalls Substitution (spontane Farbänderung, CO-Entwicklung) statt; nach ca. 30 min bildet sich jedoch ein Niederschlag von $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2]$ als Resultat einer Metall-Metall-Bindungsspaltung. Mit überschüssigem Kaliumhydrid wird **5** in THF zum Anion $[(\text{CO})_3\text{Co}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)\text{Rh}(\text{CO})(\text{HP}^t\text{Bu}_2)]^-$ (**8**) deprotoniert, das am besten als $\text{PPN}[\text{8}]$ isoliert wird, aber auch mit den Kationen PPh_4^+ bzw. NEt_4^+ erhalten werden kann. $\text{PPN}[\text{8}]$ reagiert mit CH_3COOH in THF quantitativ zu **5** zurück. Eine spontane Umsetzung erfolgt auch mit Metallcarbonylen, wie z.B. $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Co}(\text{CO})_8]$ und $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Während die drei Reaktionen übereinstimmend als Folge eines Metallaustausches nahezu quantitativ $\text{PPN}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ ergeben, konnte der erwartete heteronukleare Zweikernkomplex nur bei der Umsetzung mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ als **4** nachgewiesen und isoliert werden. Das Ergebnis zeigt, daß **4** durch Metallaustausch sowohl aus **5** und $\text{PPN}[\text{FeH}(\text{CO})_4]$ (s. oben) wie auch aus $\text{PPN}[\text{8}]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ erhalten wird u.z. in weit höheren Ausbeuten als bei der Darstellung aus **2** und $\text{PPN}[\text{FeH}(\text{CO})_4]$. Die einfachste Synthese für **4** bleibt jedoch die von Jones *et al.* angegebene [13].

Der Strukturvorschlag für die Komplexe **5**, **7** und $\text{PPN}[\text{8}]$ beruht auf den NMR-Spektren sowie auf der Röntgenkristallstrukturanalyse von **7**. In den ^{31}P -NMR-Spektren wird das Signal der $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$ -Liganden bei tiefem Feld beobachtet, wie es für Phosphidobrücken über Metall-Metall-Bindungen charakteristisch ist

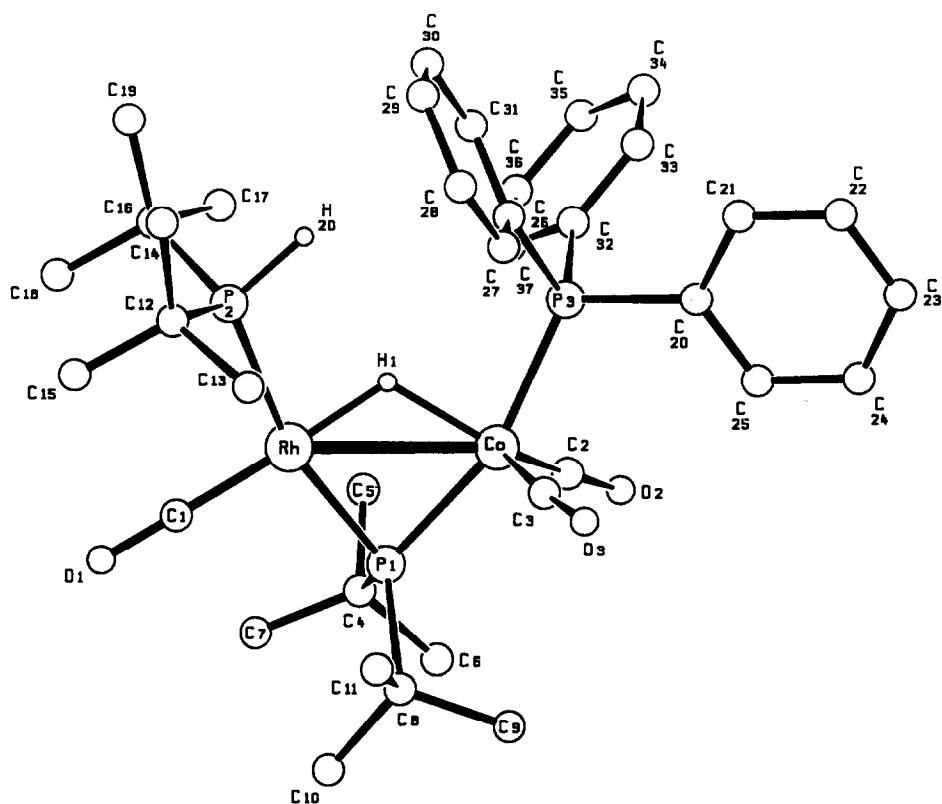


Fig. 1. Molekülstruktur von 1 (ohne H-Atome der Methyl- und Phenylgruppen).

[21]. Substitution eines CO-Liganden am Co-Atom durch PPh_3 ($5 \rightarrow 7$) bzw. die Deprotonierung des Hydridokomplexes **5** zum anionischen Komplex $\text{PPN}[\mathbf{8}]$ führen zu einer Hochfeldverschiebung des $\mu\text{-}^{31}\text{P}^t\text{Bu}_2$ -Signals. Die große Kopplung zwischen dem $^{31}\text{P}_\mu$ - und $^{31}\text{P}_t$ -Kern belegt die *trans*-Position des terminalen HP^tBu_2 -Liganden zum verbrückenden Phosphidoliganden. Insbesondere das ^{31}P -Signal des PPh_3 -Liganden in **7** ist stark verbreitert was, wie auch in anderen dinuklearen phosphido-verbrückten Co-Komplexen, auf die Kopplung mit dem ^{59}Co -Kern ($I = 7/2$, 100%) zurückzuführen ist [z.B. 19, 22]. Der Hydridoligand gibt sich in den ^1H -NMR-Spektren von **5** und **7** durch komplexe Multipletts bei -14.1 bzw. -12.8 ppm zu erkennen. Eine eindeutige Festlegung seiner Koordinationsform ist aufgrund der NMR-Daten nicht möglich.

Molekülstruktur von 7

Insbesondere zur Klärung dieser Frage wurde eine Röntgenkristallstrukturanalyse von **7** durchgeführt (Fig. 1, Tab. 1–3). Im Kristall liegt ein CoRh -Zweikernkomplex vor, dessen Metall–Metall-Bindung von einem P^tBu_2 - (P1) und einem Hydridoliganden (H1) in einer Butterfly-Konfiguration (Diederwinkel $157(3)^\circ$) überspannt ist. Die Lage von H1 konnte einer Differenzfourier-Synthese entnommen werden. Dabei findet man zwischen Co und Rh drei mögliche H-Lagen, von denen nur H1 verfeinert werden konnte. Die $3z\text{-}2e$ -Bindung der $\text{Co}(\mu\text{-H})\text{Rh}$ -

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **7** (Standardabweichungen in Klammern)

Rh–Co	2.819(3)	C1–O1	1.175(9)	P1–C4	1.920(7)
Co–P1	2.221(3)	Rh–P2	2.332(3)	Co–P3	2.201(3)
Rh–P1	2.242(3)	P2–C12	1.881(7)	Co–C2	1.717(6)
Co–H1	1.73(4)	P2–C16	1.874(7)	Co–C3	1.804(8)
Rh–H1	1.59(4)	P2–H20	1.39(4)	C2–O2	1.156(7)
Rh–C1	1.788(7)	P1–C8	1.907(8)	C3–O3	1.132(9)
Rh–P1–Co	78.36(7)	Rh–Co–P3	113.66(6)		
Rh–H1–Co	116.(2)	Co–Rh–P2	114.52(6)		
P1–Rh–Co	50.48(6)	P1–Co–P3	160.65(8)		
P1–Co–Rh	51.15(6)	H1–Co–C2	134.(1)		
H1–Rh–Co	33.(2)	C2–Co–C3	115.4(3)		
H1–Co–Rh	30.(1)	H1–Co–C3	111.(1)		
P1–Rh–P2	165.00(7)	P3–Co–C2	91.9(2)		
P1–Rh–C1	98.3(2)	P1–Co–C3	101.7(2)		
C1–Rh–P2	96.6(2)	H1–Co–P3	84.(1)		
P2–Rh–H1	83.(2)	Co–C3–O2	176.4(6)		
H1–Rh–P1	82.2(2)	Co–C3–O3	174.4(6)		
Rh–C1–O1	176.5(8)				

Einheit begründet den relativ großen Metall–Metall-Abstand von 2.819(3) Å (vgl. [CoRh(CO)₂(μ-CO)(μ-dppm)₂] 2.6852(7), [CoRh(CO)₂(μ-H)(μ-PPh₂)(μ-dppm)₂] 2.759(3) [19], [CoRh(CO)₂(μ₄-C₄Me₄)(PPh₃)(η⁵-C₂B₉H₁₁)] 2.746(3) Å [23]). Die Koordinationssphäre am Co-Atom wird bei Nichtberücksichtigung der CoRh-Bindung von zwei terminalen Carbonyl- und einem Triphenylphosphanliganden zu einer verzerrten trigonalen Bipyramide mit P1 und P3 in den apicalen Positionen ergänzt, während die am Rh-Atom als näherungsweise planar (Winkelsumme 360.1°) mit *trans*-ständigen Phosphoratomen P1 und P2 beschrieben werden kann. Formal lassen sich dem Co-Atom 18, dem Rh-Atom 14 Valenzelektronen zuordnen. Die Metall–Phosphor-, Metall–Kohlenstoff- und Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindungen weisen keine signifikanten Abweichungen von den Erwartungswerten auf. Die Molekülstruktur zeigt, daß bei der Substitution eines CO-Liganden in **5** durch PPh₃ dieses die sterisch am wenigsten belastete Koordinationsstelle am Co-Atom besetzt. Der Torsionswinkel P2–Rh–Co–P3 beträgt –14.31(8)°.

Hydroformylierungsexperimente

5 und **7** zeigten bei der Hydroformylierung von Ethylen in Cyclohexan bei kurzer Reaktionszeit gute Aktivitäten (katalytischer Turnover (c.t.) *ca.* 700) und Chemoselektivitäten (ausschließlich Propanalbildung) (Tab. 4). Die Hydroformylierung von Propylen bzw. 1-Okten erfolgt ebenfalls chemoselektiv (keine Alkoholbildung) jedoch mit deutlich niedriger Aktivität und geringer Stereoselektivität der Alkanalbildung (*n/i ca.* 60/40). Der PPh₃-enthaltende Komplex **7** zeigt im Vergleich zu **5** keine nennenswerte Aktivitätssteigerung.

In allen Experimenten waren die Ausgangskomplexe nach der Reaktion zerlegt, die Rückstände jedoch noch in vergleichbarem Maße katalytisch aktiv. Es ist wahrscheinlich, daß unter den Hydroformylierungsbedingungen die Zweikernkomplexe **4**, **5** bzw. **7** zu einkernigen katalytisch aktiven Spezies abgebaut werden.

Tabelle 2

Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren für 7

Atom	x	y	z	U_{eq}
Rh	0.20097(3)	1.10069(4)	0.17373(2)	0.0513(2)
Co	0.19154(4)	0.99866(6)	0.30452(4)	0.0409(2)
P1	0.2118(1)	0.9312(1)	0.20172(8)	0.0475(5)
P2	0.1846(1)	1.2803(1)	0.17554(8)	0.0484(5)
P3	0.20068(8)	1.1040(1)	0.39908(7)	0.0373(4)
O1	0.2081(5)	1.0836(5)	0.0177(3)	0.179(4)
O2	0.2932(3)	0.8479(3)	0.3996(2)	0.081(2)
O3	0.0173(3)	0.9593(5)	0.2878(3)	0.112(3)
C1	0.2028(5)	1.0915(6)	0.0788(4)	0.102(4)
C2	0.2540(4)	0.9086(5)	0.3600(3)	0.054(2)
C3	0.0831(4)	0.9781(5)	0.2898(4)	0.073(3)
C4	0.3169(4)	0.8716(5)	0.2064(3)	0.060(3)
C5	0.3805(4)	0.9404(5)	0.2593(4)	0.073(3)
C6	0.3275(5)	0.7600(5)	0.2369(4)	0.087(3)
C7	0.3346(5)	0.8759(6)	0.1304(4)	0.091(3)
C8	0.1291(4)	0.8389(5)	0.1475(4)	0.073(3)
C9	0.1120(5)	0.7543(6)	0.2007(4)	0.094(4)
C10	0.1487(5)	0.7872(7)	0.0813(4)	0.111(4)
C11	0.0513(4)	0.9047(6)	0.1165(4)	0.097(4)
C12	0.0912(4)	1.3342(6)	0.1069(3)	0.065(3)
C13	0.0224(4)	1.2612(7)	0.1150(4)	0.103(4)
C14	0.0695(5)	1.4453(6)	0.1253(4)	0.107(4)
C15	0.0967(4)	1.3285(7)	0.0282(3)	0.101(4)
C16	0.2797(4)	1.3567(5)	0.1795(4)	0.064(3)
C17	0.3429(4)	1.3105(6)	0.2462(4)	0.094(3)
C18	0.3071(5)	1.3411(7)	0.1089(4)	0.112(4)
C19	0.2726(5)	1.4719(5)	0.1949(6)	0.130(5)
C20	0.1485(3)	1.0614(4)	0.4680(3)	0.038(2)
C21	0.1248(3)	1.1321(4)	0.5153(3)	0.045(2)
C22	0.0928(3)	1.0966(5)	0.5714(3)	0.052(2)
C23	0.0821(3)	0.9924(5)	0.5807(3)	0.051(2)
C24	0.1020(3)	0.9226(5)	0.5331(3)	0.048(2)
C25	0.1356(3)	0.9566(4)	0.4773(3)	0.041(2)
C26	0.1590(3)	1.2330(4)	0.3769(3)	0.041(2)
C27	0.0751(4)	1.2441(5)	0.3398(3)	0.056(2)
C28	0.0422(5)	1.3402(6)	0.3220(5)	0.066(3)
C29	0.0878(5)	1.4279(5)	0.3401(4)	0.067(3)
C30	0.1699(5)	1.4189(5)	0.3765(4)	0.070(3)
C31	0.2024(4)	1.3218(5)	0.3942(4)	0.057(3)
C32	0.3052(3)	1.1289(4)	0.4585(3)	0.038(2)
C33	0.3214(4)	1.1650(5)	0.5293(3)	0.049(2)
C34	0.4006(4)	1.1796(5)	0.5732(3)	0.056(2)
C35	0.4656(4)	1.1572(5)	0.5438(4)	0.060(3)
C36	0.4509(4)	1.1236(6)	0.4735(4)	0.064(3)
C37	0.3715(3)	1.1096(5)	0.4291(3)	0.053(2)
H1	0.209(2)	1.110(3)	0.260(2)	0.05(1) ^a
H2	0.3787(4)	0.9303(5)	0.3097(4)	0.08(1) ^a
H3	0.3744(4)	1.0129(5)	0.2472(4)	0.08(1) ^a
H4	0.4321(4)	0.9162(5)	0.2539(4)	0.08(1) ^a
H5	0.2916(5)	0.7145(5)	0.2022(4)	0.11(1) ^a
H6	0.3169(5)	0.7538(5)	0.2846(4)	0.11(1) ^a
H7	0.3834(5)	0.7415(5)	0.2412(4)	0.11(1) ^a
H8	0.3007(5)	0.8255(6)	0.0987(4)	0.12(2) ^a

Tabelle 2 (continued)

Atom	x	y	z	U_{eq}
H9	0.3911(5)	0.8568(6)	0.1391(4)	0.12(2) ^a
H10	0.3258(5)	0.9429(6)	0.1070(4)	0.12(2) ^a
H11	0.0950(5)	0.7869(6)	0.2402(4)	0.14(2) ^a
H12	0.1563(5)	0.7073(6)	0.2213(4)	0.14(2) ^a
H13	0.0668(5)	0.7166(6)	0.1694(4)	0.14(2) ^a
H14	0.1934(5)	0.7392(7)	0.0970(4)	0.15(2) ^a
H15	0.1614(5)	0.8372(7)	0.0481(4)	0.15(2) ^a
H16	0.0999(5)	0.7501(7)	0.0563(4)	0.15(2) ^a
H17	0.0303(4)	0.9489(6)	0.1483(4)	0.13(2) ^a
H18	0.0110(4)	0.8533(6)	0.0946(4)	0.13(2) ^a
H19	0.0638(4)	0.9455(6)	0.0781(4)	0.13(2) ^a
H20	0.172(3)	1.312(3)	0.243(2)	0.06(1) ^a
H21	0.0147(4)	1.2631(7)	0.1640(4)	0.13(2) ^a
H22	0.0244(4)	1.1903(7)	0.0998(4)	0.13(2) ^a
H23	-0.0223(4)	1.2960(7)	0.0809(4)	0.13(2) ^a
H24	0.0750(5)	1.4632(6)	0.1762(4)	0.16(2) ^a
H25	0.0156(5)	1.4633(6)	0.0957(4)	0.16(2) ^a
H26	0.1095(5)	1.4826(6)	0.1077(4)	0.16(2) ^a
H27	0.1376(4)	1.3769(7)	0.0225(3)	0.09(1) ^a
H28	0.0453(4)	1.3448(7)	-0.0067(3)	0.09(1) ^a
H29	0.1129(4)	1.2594(7)	0.0191(3)	0.09(1) ^a
H30	0.3572(4)	1.2392(6)	0.2417(4)	0.18(2) ^a
H31	0.3203(4)	1.3179(6)	0.2878(4)	0.18(2) ^a
H32	0.3909(4)	1.3530(6)	0.2538(4)	0.18(2) ^a
H33	0.3087(5)	1.2691(7)	0.0961(4)	0.15(2) ^a
H34	0.3607(5)	1.3707(7)	0.1169(4)	0.15(2) ^a
H35	0.2692(5)	1.3772(7)	0.0693(4)	0.15(2) ^a
H36	0.2399(5)	1.5056(5)	0.1510(6)	0.14(2) ^a
H37	0.3257(5)	1.5037(5)	0.2098(6)	0.14(2) ^a
H38	0.2464(5)	1.4786(5)	0.2342(6)	0.14(2) ^a
H39	0.134(3)	1.206(3)	0.508(2)	0.05(2) ^a
H40	0.082(3)	1.147(3)	0.605(2)	0.04(2) ^a
H41	0.065(3)	0.967(3)	0.625(2)	0.04(1) ^a
H42	0.096(3)	0.848(3)	0.543(2)	0.03(1) ^a
H43	0.146(3)	0.902(3)	0.445(2)	0.04(1) ^a
H44	0.048(3)	1.189(3)	0.321(2)	0.04(2) ^a
H45	0.002(4)	1.345(5)	0.294(3)	0.09(3) ^a
H46	0.070(3)	1.492(4)	0.324(3)	0.07(2) ^a
H47	0.194(3)	1.473(4)	0.383(3)	0.06(2) ^a
H48	0.246(3)	1.314(4)	0.420(3)	0.06(2) ^a
H49	0.287(3)	1.184(4)	0.552(2)	0.04(2) ^a
H50	0.409(3)	1.204(3)	0.624(2)	0.04(1) ^a
H51	0.517(3)	1.164(4)	0.577(3)	0.08(2) ^a
H52	0.490(3)	1.102(5)	0.455(3)	0.07(2) ^a
H53	0.358(3)	1.093(3)	0.379(2)	0.03(1) ^a

^a Isotrop verfeinert.

Bemerkenswert ist, daß bei diesen Experimenten in Cyclohexan keine Alkoholbildung beobachtet wurde, wie sie für Co- bzw. Rh-komplekxkatalysierte Hydroformylierungen besonders in Gegenwart von Phosphanen gefunden wurde [24].

Experimenteller Teil

Alle Experimente wurden anaerob unter Verwendung der Schlenk-Technik durchgeführt. Lösungsmittel wurden mit Molsieb oder Benzophenon/Natrium getrocknet und unmittelbar vor Gebrauch destilliert. Ausgangsverbindungen waren entweder kommerziell erhältlich oder wurden nach Literaturangaben präpariert: $^t\text{Bu}_2\text{PCl}$ [25], $[\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4(\mu\text{-Cl})_2]$ [3], $\text{PPN}[\text{FeH}(\text{CO})_4]$ [26], $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ [27], $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)]$ [28], *trans*- $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2]$ [29]. IR-Spektren wurden mit einem IR 71 des VEB Carl Zeiss Jena, NMR-Spektren mit den Bruker Spektrometern WP 200 (^1H bei 200.1, ^{13}C bei 50.33, ^{31}P bei 81.0 MHz) und AC 80 (^1H bei 80.1, ^{13}C bei 20.15, ^{31}P bei 32.4 MHz) aufgenommen. Referenzen der chemischen Verschiebungen sind die absoluten Frequenzen von Me_4Si (^1H) bzw. externe 85%ige wäßrige H_3PO_4 (^{31}P). Positive Verschiebungen entsprechen einem niedrigerem Feld. Die EI-Massenspektren wurden mit dem Hewlett Packard Spektrometer 5995 erhalten. Verwendete Abkürzungen: s = schwach, st = stark, sst = sehr stark. br = breit, sh = Schulter, M = mittel (IR) bzw. Multiplett (NMR), d = Dublett, t = Triplet.

Darstellung von *trans*- $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2]$ (I)

Eine Suspension von 0.8 g (2.05 mmol) $[\{\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\}_2]$ in 30 ml Pentan wird mit 1.2 g (8.2 mmol) HP^tBu_2 versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der nach anfänglich heftiger Gasentwicklung gebildete gelbe Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit je 20 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.45 g (77%). Fp.: nicht bestimmbar, Zers. oberhalb 160°C. Analysen: Gef.: C, 46.75; H, 9.19; P, 13.76. $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{ClP}_2\text{Rh}$, ber.: C, 47.11; H, 9.16; P, 13.52%. MS: $m/e = 430$ ($M^+ - \text{C}_2\text{H}_4$). IR (Nujol, cm^{-1}): 2285m, ($\nu(\text{PH})$). ^1H -NMR (CDCl_3): Doppeltriplett bei δ 2.30 ($^2J(\text{RhH}) = 1.9$, $^3J(\text{PH}) = 3.9$ Hz, C_2H_4), Multiplett für HP^tBu_2 ($\text{X}_{18}\text{A}(\text{K})\text{MA}'(\text{K}')\text{X}'_{18}$, X = RhPCH , A = P, K = PH, M = Rh) bestehend aus einem 2/1/2/1/2 Quintett bei δ 1.42 (X-Teil) und zwei Singulets bei δ 1.72 bzw. 3.21 sowie sehr breiten Peaks bei δ 2.2 bzw. 2.7 (K-Teil). Zwei weitere Signale des K-Teils werden nicht beobachtet, so daß eine Auswertung des experimentellen Spektrums nach [7] nicht möglich war. Spektrensimula-

Tabelle 3

Kristalldaten und Parameter der Stukturbestimmung von 7

Formel	$\text{C}_{37}\text{H}_{53}\text{CoO}_3\text{P}_3\text{Rh}$	Diffraktometer	Stoe Stadi 4
Formelmasse	800.59	Strahlung	Mo-K_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Kristallsystem	monoklin	$\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$	9.81 cm^{-1}
Raumgruppe	$P2_1/a$ (Nr. 14)	Meßtemperatur	200 K
a (Å)	16.966(16)	Meßbereich $[2\theta]$	3–54°
b (Å)	12.883(8)	Anzahl gem. unabh. Refl.	7170
c (Å)	18.702(14)	Anzahl beob. Refl. ^a	5627
α, γ (°)	90	R	0.0545
β (°)	105.78(4)	R_w	0.0422
V (Å ³)	3993(5)	S	2.87
Z	4	Wichtungsschema	$W = k / \sigma^2 (F_o)$
$d_{\text{ber.}} (\text{g cm}^{-3})$	1.35		

^a $I \geq 3\sigma(I)$.

Tabelle 4

Hydroformylierung von Olefinen mit den (Prä)katalysatoren **5** und **7** in Cyclohexan

Olefin	Komplex	Temperatur (°C)	Reaktionszeit (h)	Partialdrücke (bar) ^a	Catalytic turnover ^b	<i>n</i> -/ <i>i</i> -Verhältnis (%)
Ethylen	5	45	5	15/15/10	664	
Ethylen	5	60	5	15/15/10	821	
Ethylen	7	65	5	15/15/10	698	
Propylen	5	65	30	4/15/10	45	55/45
Propylen	5	65	30	6/15/10	185	56/44
Propylen	5	65	30	10/15/10	139	58/42
Propylen	7	65	24	10/15/10	264	62/38
Octen-1	7	70	24	(2g) ^c /25/15	130	64/36

^a $p_{C_2H_4}/p_{CO}/p_{H_2}$. ^b mmol Produkt/mmol Katalysator, berechnet für die Bildung des *n*-Aldehydes.^c Flüssig.

tion (Annahme: $J(AK') = 0$, d.h. $N(AK) = L(AK)$. Vereinfachung durch Reduktion der Anzahl der Spins) ergab $^1J(PH) = 295.5$, $^1J(RhP) = 123.0$, $^2J(PP) = 403.2$, $^3J(PH) = 12.8$, $^3J(PRhPH) = 2.0$, $^5J(PRhPCCH) = 0.4$ Hz. $^1H\{^{31}P\}$ -NMR: Dublett für C_2H_4 , Singulett für HP^tBu_2 . $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ 76.6 (d, $^1J(RhP) = 124.4$ Hz). ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ 31.7 (s, CH_3), 34.7 (t, $J = 8.08$ Hz, C_t), 40.8 (d, $^1J(RhC) = 15.5$ Hz, C_2H_4).

Darstellung von $[Rh_2(\mu-Cl)_2(HP^tBu_2)_4]$ (**2**)

1.5 g (3.27 mmol) **1** werden in *ca.* 30 ml *n*-Oktan 4 h zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen des Ansatzes auf Raumtemperatur kristallisieren 1.4 g (100%) orangefarbenes **2**. Fp. nicht bestimmbar, Zers. $> 250^\circ C$. Analysen: Gef.: C, 44.10; H, 9.26; P, 13.91. $C_{16}H_{38}ClP_2Rh$ ber.: C, 44.60; H, 8.83; P, 14.40%. MS: $m/e = 430$ ($1/2 M^+$). IR (Nujol, cm^{-1}): 2262 ($\nu(PH)$). 1H -NMR (C_6D_6): δ 1.51 (d, $^3J(PH) = 12.9$ Hz, tBu), 3.7 (dd, $^1J(PH) = 341.02$, $^2J(RhH) = 3.5$ Hz, PH). ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ 88.60 (d, $^1J(RhP) = 191.6$ Hz). ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ 32.32 (s, CH_3), 34.96 (t, C_t).

Darstellung von $[Rhcp(HP^tBu_2)_2]$ (**3**)

0.43 g (0.5 mmol) **2** und 0.54 g (2 mmol) $tlcp$ werden in *ca.* 30 ml THF 24 bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß gerührt. Der Ansatz wird filtriert, das Filtrat zur Trockne eingengt und der Rückstand dreimal mit je 20 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten und filtrierten Extrakte werden i. Vak. auf 5 ml eingengt. **3** kristallisiert bei $-78^\circ C$ in Form dunkel rotbrauner Kristalle aus. Ausbeute 0.28 g (60%). Fp. $196-198^\circ C$, Zers. $> 160^\circ C$. Analysen: Gef.: C, 55.14; H, 9.27; P, 13.65. $C_{21}H_{43}P_2Rh$ ber.: C, 54.78; H, 9.35; P, 13.48%. IR (Nujol, cm^{-1}): 2257 ($\nu(PH)$). MS: $m/e = 460$ (M^+). 1H -NMR (C_6D_6): δ 1.22 (d, $^3J(PH) = 12.71$ Hz, tBu), 4.09 (dd, $^1J(PH) = 339.39$, $^2J(RhH) = 2.0$ Hz, PH), 5.41 (dd, $^2J(RhH) = 1.41$, $^3J(PH) = 0.74$ Hz, cp). ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ 102.86 (d, $^1J(RhP) = 214.19$ Hz). ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ 32.1 (s, CH_3), 35.0 (t, C_t), 84.2 (s, cp).

Darstellung von $[(CO)_4Fe(\mu-P^tBu_2)Rh(CO)(HP^tBu_2)]$ (**4**)

Eine Lösung von 0.43 g (0.5 mmol) **2** und 0.71 g (1 mmol) $PPN[FeH(CO)_4]$ in *ca.* 30 ml THF wird 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, das Filtrat zur Trockne eingengt und der Rückstand viermal mit je 15 ml Pentan

extrahiert. Die vereinigten und filtrierten Extrakte werden auf *ca.* 5 ml eingengt und 4 bei -78°C auskristallisiert. Ausbeute 0.66 g (10%). 4 bildet orange-gelbe Kristalle vom Fp. (Zers.) $135\text{--}140^{\circ}\text{C}$. Analysen: Gef.: C, 42.99; H, 6.71; P, 10.23. $\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{FeO}_5\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 42.81; H, 6.26; P, 10.49%. MS: $m/e = 590$ (M^+) und Folge von Peaks ($M^+ - n\text{CO}$) ($n = 1\text{--}5$). IR (Pentan, cm^{-1}): 2320s ($\nu(\text{PH})$), 2035st, 1969sst,br, 1955sst, 1900s, 1859m,br ($\nu(\text{CO})$). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 1.17 (d, $^3J(\text{PH}) = 13.9$ Hz, HP^tBu_2), 1.37 (d, $^3J(\text{PH}) = 14.4$ Hz, $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$), 4.40 (d, $^1J(\text{PH}) = 313$ Hz, HP^tBu_2). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): δ 219.3 (dd, $^1J(\text{RhP}) = 96.95$, $^2J(\text{PP}) = 188.4$ Hz, $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$), 60.98 (dd, $^1J(\text{RhP}) = 125.6$ Hz, HP^tBu_2).

Behandelt man den Extraktionsrückstand mit Methanol, so kann nach Einengen des Methanols und Umkristallisieren aus EtOH/EtOAc (1/1) $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2]$ in *ca.* 50%iger Ausbeute isoliert werden. Fp. (Zers.) 300°C , IR (Nujol, cm^{-1}) 1970st ($\nu(\text{CO})$).

Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{Co}(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)\text{Rh}(\text{CO})(\text{HP}^t\text{Bu}_2)]$ (5)

Eine Lösung von 0.75 g (0.87 mmol) 2 und 0.35 g (1.67 mmol) $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in *ca.* 30 ml THF wird 20 h gerührt. Anschließend wird filtriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand dreimal mit je 20 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten, filtrierten Extrakte werden auf 10 ml eingengt und auf eine Al_2O_3 -Säule (neutral, $\varnothing$ 2.5 cm, Länge 15 cm) gegeben. Elution der gelben Zone mit Pentan, Einengen des Eluates auf 10 ml und Kristallisation bei -78°C ergibt 0.69 g (70%) orangegelbes 5, Fp. (Zers.) $108\text{--}110^{\circ}\text{C}$. Analyse: Gef.: C, 42.44; H, 6.56; P, 10.68. $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{CoO}_4\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 42.40; H, 6.71; P, 10.95%. IR (Pentan, cm^{-1}): 2310s ($\nu(\text{PH})$); 2044m, 2031s,sh, 1977st, 1971m,sh ($\nu(\text{CO})$). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $(\text{CO})_3\text{Co}(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)\text{Rh}(\text{CO})(\text{HP}^t\text{Bu}_2)$): δ -14.1 (m, $^1J(\text{RhH}^1) = 19.2$, $^2J(\text{P}^3\text{H}^1)$ bzw. $^2J(\text{P}^4\text{H}^1) = -9.7$ bzw. -7.2 , $^3J(\text{H}^1\text{H}^2) = 2.2$ Hz, H^1), 1.12 (d, $^3J(\text{PH}) = 14.3$ Hz, $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$), 1.32 (d, $^3J(\text{PH}) = 14.2$ Hz, HP^tBu_2), 4.45 (dt, $^1J(\text{P}^4\text{H}^2) = 316$, $^2J(\text{RhH}^2) = -2.1$, H^2). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): 314.4 (dd, $^1J(\text{RhP}^3) = 122.4$, $^2J(\text{P}^3\text{P}^4) = 193.3$, P^3), 56.2 (dd, $^1J(\text{RhP}^4) = 125.6$, P^4). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ 206.66 (s, br, $\text{Co}(\text{CO})_3$), 192.83 (dd, $^1J(\text{RhC}) = 82.8$, $^2J(\text{PC}) = 14.6$ Hz, $\text{Rh}(\text{CO})$), 41.50, 33.85, 33.40, 33.31, 32.23, 30.93, 30.81 (alle s, ^tBu).

Darstellung von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ (6)

Eine Suspension von 0.47 g (1 mmol) $\text{Na}[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_6(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)]$ in 30 ml THF und 0.19 g (0.5 mmol) $[\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})_2]$ werden 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, das THF i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden an neutralem Al_2O_3 chromatographiert, wobei 6 mit Pentan eluiert wird. Nach Einengen des Eluates auf wenige ml kristallisiert 6 bei -78°C . Ausbeute 0.2 g (42%). Gelbe Kristalle vom Fp. (Zers.) $93\text{--}95^{\circ}\text{C}$. Analysen: Gef.: C, 35.92; H, 3.75; P, 6.33. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{FeO}_6\text{PRh}$ ber.: C, 35.39; H 3.81; P, 6.57%. MS: $m/e = 472$ (M^+) und Folge von Peaks ($M^+ - n\text{CO}$) ($n = 1\text{--}6$). IR (Pentan, cm^{-1}): 2080sst, 2047sst, 2009sst, 1991m, 1968m,br, 1933s,br ($\nu(\text{CO})$). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 1.05 (d, $^3J(\text{PH}) = 15$ Hz, ^tBu). $^{31}\text{P-NMR}$ (Pentan): δ 228.3 (d, $^1J(\text{RhP}) = 101.4$ Hz, $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$).

Darstellung von $[(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{Co}(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)\text{Rh}(\text{CO})(\text{HP}^t\text{Bu}_2)]$ (7)

Äquimolare Mengen von 5 und PPh_3 werden 20 h bei Raumtemperatur in Benzol gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in

Pentan gelöst. 7 kristallisiert beim Einengen der Pentanlösung nahezu quantitativ aus. Gelbe Kristalle vom Fp. (Zers.) 175–177°C. Analysen: Gef.: C, 55.29; H, 6.66; P, 11.67. $C_{37}H_{53}CoO_3P_3Rh$ ber.: C, 55.50; H, 6.63; P, 11.63%. IR (Nujol, cm^{-1}): 2341s ($\nu(PH)$), 1939m, 1934st, 1892sst ($\nu(CO)$). 1H -NMR (C_6D_6): δ -12.84 (m, $\mu-H$), 1.12 (d, $^3J(PH) = 13.6$ Hz, 1Bu), 1.57 (d, $^3J(PH) = 13.7$ Hz, 1Bu), 3.41 (ddd, $^1J(PH) = 316.6$ Hz, HP^tBu_2). ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ 296.4 (ddd, $^2J(P_\mu P_t) = 195.4$, $^1J(RhP_\mu) = 110.8$, $^2J(P_\mu PPh_3) = 80.3$, $\mu-P^tBu_2$), 62.3 (d, br, PPh_3), 47.1 (ddd, $^1J(RhP_t) = 128.0$, $^3J(P_t PPh_3) = 9.0$ Hz, HP^tBu_2).

Darstellung von $PPN[(CO)_3Co(\mu-P^tBu_2)Rh(CO)(HP^tBu)]$ (PPN[8])

0.57 g (1 mmol) 5 und 0.8 g (2 mmol) KH werden 2 h in ca. 30 ml THF gerührt und anschließend das verbliebene KH abfiltriert. Nach Zugabe von 0.6 g (1.05 mmol) $PPNCl$ wird erneut 3 h gerührt. Der Ansatz wird filtriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Der schaumige Rückstand ergibt $PPN[8]$ in Form gelber Kristalle nach Behandlung mit ca. 30 ml Diethylether. Ausbeute 0.9 g (82%). Fp. (Zers.) 160–165°C. $PPN[8]$ ist im Festzustand kurzzeitig luftstabil; in Lösung erfolgt bei Luftzutritt sofortige Zersetzung. Analysen: Gef.: C, 59.80; H, 6.26; N, 1.33; P, 11.13. $C_{56}H_{67}CoO_4NP_4Rh$ ber.: C, 60.92; H, 6.07; N, 1.27; P, 11.24%. IR (Nujol, cm^{-1}): 2280s ($\nu(PH)$), 1925, 1881st, 1853sst, 1832sst ($\nu(CO)$). 1H -NMR ($THF-d_8$): δ 1.32 (Pseudo-t, $^3J(PH) \approx 12.7$ Hz, $\mu-P^tBu_2$ und HP^tBu_2), 4.63 (d, $^1J(PH) = 294.7$ Hz, HP^tBu_2), 7.58 (m, PPN^+). ^{31}P -NMR (THF): δ 270.13 (breites m, $\mu-P^tBu_2$), 73.55 (dd, $^1J(RhP) = 141.8$, $^2J(PP) = 169.0$ Hz, HP^tBu_2), 21.4 (s, PPN^+). ^{13}C -NMR (CD_3CN , -43°C): δ 221.4 (s, br, $Co(CO)_3$), 197.3 (dd, $^1J(RhC) = 87.2$, $^2J(PC) = 14.5$ Hz, $Rh(CO)$), 130.9 (m, PPN^+), 37.4 (s), 34.2 (d) und 31.2 (d) (alle 1Bu).

In entsprechender Weise werden $PPh_4[8]$ (Fp. (Zers.) 137–142°C) und $NEt_4[8]$ (Zers. > 130°C) hergestellt.

Strukturbestimmung von 7

Die Parameter der Strukturbestimmung finden sich in Tabelle 3. Eine empirische Absorptionskorrektur und eine Lorentz-Polarisationskorrektur wurden durchgeführt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und für die Nicht-H-Atome anisotrop verfeinert; Methylgruppen wurden als starre Gruppen behandelt. Verwendete Programme: SHELX-76, SHELX-86, [30], SCHAKAL [31].

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56139, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Hydroformylierungsversuche

Die Hydroformylierungsversuche wurden in Laborautoklaven mit Glaseinsatz (100 ml) der Firma Roth ausgeführt. Für die GC-Analysen stand das Gerät Dani 86.10 Gaschromatograph zur Verfügung (FID, Trägergas Helium, Säule SPB1, 60 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 mm Film). In einem typischen Experiment werden 10 ml einer Cyclohexanlösung von 28.3 mg 5 (0.05 mmol) im Glaseinsatz des Autoklaven mit Magnetrührer vorgelegt und das Gewicht des Autoklaven mit der Lösung bestimmt. Anschließend wird Ethylen (15 bar) aufgedrückt und die Ethyleneinwaage

ermittelt. Nach dem Aufpressen des CO (15 bar) und H₂ (10 bar) wird die Mischung auf 65°C erhitzt, wobei der Druck zunächst ansteigt. Nach ca. 1 h fällt der Druck wieder ab und erreicht nach 5 h einen konstanten Wert von ca. 16 bar. Nach dem Abkühlen des Autoklaven wird der Restdruck abgelassen und erneut gewogen. Der Massezuwachs entspricht der Masse der gebildeten organischen Produkte. Zur Abtrennung des Katalysatorrückstandes wird die Lösung im Vakuum auf eine gekühlte Vorlage destilliert und das Destillat gaschromatographisch untersucht.

Dank

Dem Schweizerischen Nationalfonds gebührt Dank für die großzügige Unterstützung von Teilen dieser Arbeit und der Degussa AG für eine Chemikalienspende.

Literatur

- 1 R.L. Pruett, *Adv. Organomet. Chem.*, 17 (1979) 1; D. Forster, *ibid.*, 17 (1979) 255; B.R. James, *ibid.*, 17 (1979) 319; C.K. Rofer-De Porter, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 447; B.D. Dombeck, *Adv. Catal.*, 32 (1983) 325.
- 2 B. Walther, M. Scheer, H.-C. Böttcher, A. Trunschke, H. Ewald, D. Gutschik, H. Miessner, M. Skupin und G. Vorbeck, *Inorg. Chim. Acta*, 156 (1989) 285; G. Winter, B. Schulz, A. Trunschke, H. Miessner, H.-C. Böttcher und B. Walther, *ibid.*, 184 (1991) 27; A. Trunschke, H. Ewald, D. Gutschik, H. Miessner, M. Skupin, B. Walther und H.-C. Böttcher, *J. Mol. Catal.*, 56 (1989) 95; A. Trunschke, H.-C. Böttcher, A. Fukuoka, M. Ichikawa und H. Miessner, *Catal. Lett.*, 8 (1981) 221.
- 3 R. Cramer, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 722.
- 4 F.H. Jardine und P.S. Sheridan, in G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1987, Bd. 4, Kap. 48, S. 901.
- 5 R.G. Hayter, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 301.
- 6 C. Masters und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1826.
- 7 B.E. Mann, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 3050; A. Bright, B.A. Mann, C. Masters, B.L. Shaw, R.M. Slade und R.E. Stainbank, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1826.
- 8 P.S. Pregosin und A. Pidcock, *Phosphorus-31 and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Studies of Transition Metal Complexes Containing Phosphorus Ligands*, Springer Verlag, New York, 1979, dort weitere Literaturzitate.
- 9 D.A. Roberts und G.L. Geoffroy, in G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1982, Bd. 6, Kap. 40, S. 763.
- 10 H. Werner, B. Klingert und A.L. Rheingold, *Organometallics*, 7 (1988) 911.
- 11 D.A. Roberts, G.R. Steinmetz, M.J. Breen, P.M. Shulman, E.D. Morrison, M.R. Duttera, C.W. DeBrosse, R.R. Whittle und G.L. Geoffroy, *Organometallics*, 2 (1983) 846.
- 12 A.M. Arif, D.J. Chandler und R.A. Jones, *Organometallics*, 6 (1987) 506.
- 13 A.M. Arif, D.E. Heaton und R.A. Jones, *Polyhedron*, 10 (1991) 543.
- 14 R.D. Moulton, D.J. Chandler, A.M. Arif, R.A. Jones und A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 5714.
- 15 H.A. Jenkins, S.J. Loeb und D.W. Stephan, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 1998.
- 16 I.T. Horvath, *Polyhedron*, 7 (1988) 2345, dort weitere Literaturzitate.
- 17 F. Spindler, G. Bor, U.K. Dietler und P. Pino, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) 303; I.T. Horvath, G. Bor, M. Garland und A. Pino, *Organometallics*, 5 (1986) 1441; *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) C17.
- 18 D.A. Roberts, W.C. Mercer, G.L. Geoffrey und C.G. Pierpont, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 1439.
- 19 D.J. Elliot, G. Ferguson, D.G. Holah, A.N. Hughes, M.C. Jennings, V.R. Magnuson, D. Potter und R.J. Puddephatt, *Organometallics*, 9 (1990) 1336.
- 20 I.T. Horvath, *Organometallics*, 5 (1986) 2333; M. Boijzuk, B.T. Heaton, S. Johnson, G.A. Ghilardi und A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.*, 341 (1988) 473.

- 21 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229; A.J. Carty, *Adv. Chem. Res.*, 196 (1982) 163; G.L. Geoffroy, *Organometallics*, 2 (1983) 53.
- 22 E. Keller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2347; T.A. Albright, S.-K. Kong, A.M. Arif, A.J. Bard, R.A. Jones, J.K. Leland und S.T. Schwab, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 1246.
- 23 J.R. Fernandez, G.F. Helm, J.A.K. Howard, M.U. Pilotti und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 1747.
- 24 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 171.
- 25 M. Field, O. Stelzer und R. Schmutzler, *Inorg. Synth.*, 14 (1973) 4.
- 26 J.J. Eisch und R.B. King, *Organometallic Syntheses*, Vol. I, Academic Press, New York, NY, 1965, S. 96; J.K. Ruff und W.J. Schlientz, *Inorg. Synth.*, XV (1974) 84.
- 27 J.E. Ellis und E.A. Flom, *J. Organomet. Chem.*, 99 (1975) 263.
- 28 B. Walther, H. Hartung, H.-C. Böttcher, U. Baumeister, U. Böhlend, J. Reinhold, J. Sieler, J. Ladriere und H.-M. Schiebel, *Polyhedron*, 10 (1991) 2423.
- 29 R.G. Gol, R.G. Montemayor und W.O. Ogin, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3629.
- 30 G.M. Sheldrick, *SHELX-76* und *SHELXS-86*, Programme zur Kristallstrukturbestimmung, Cambridge (1976) bzw. Göttingen 1986.
- 31 E. Keller, *SCHAKAL-86*, Fortran Program for the Graphical Representation of Molecules and Crystallographic Models, Universität Freiburg.