

**Zur Synthese von doppelverbrückten Clusterkomplexen mit bis zu vier verschiedenen  
Gerüstmetallatomen ausgehend von Edukten des Typs  $MM'(\mu-Y)(\mu-PR_2)(CO)_8$   
( $MM' = Mn_2, MnRe, Re_2$ ;  $Y = H, PR_2$ ;  $R = \text{organischer Rest}$ )**

Im Fachbereich Chemie und Chemietechnik  
der Universität-GH-Paderborn vorgelegte

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

von Diplom-Chemikerin

**Dina Petters**

Paderborn 1999

meinen Eltern

Man sieht nur mit dem Herzen gut,  
das Wesentliche ist für die Augen unsichtbar.  
(Antoine de Saint-Exupéry)

Die vorliegende Arbeit wurde im Fach für Anorganische und Analytische Chemie der Universität-Gesamthochschule Paderborn im Zeitraum von Januar 1997 bis Januar 1999 unter der Leitung von Prof. Dr. H.-J. Haupt angefertigt.

Veröffentlichungen im Zusammenhang mit dieser Arbeit:

- ◆ H.-J. Haupt, D. Petters, U. Flörke, J. Organomet. Chem. **553** (1998) 497 - 501
- ◆ H.-J. Haupt, D. Petters, U. Flörke, J. Organomet. Chem. **558** (1998) 81 - 89
- ◆ Petters, H.-J. Haupt, U. Flörke, "Erste Gold(I)-Acylkomplexe" In: Kurzreferate, 26. GDCh-Hauptversammlung und 100-Jahrfeier der GÖCH, Wien September 1997

1. Referent: Prof. Dr. H.-J. Haupt

2. Referent: Prof. Dr. H. Marsmann

Eingereicht am: 27.01.1999

Tag der mündlichen Prüfung: 10.03.1999

Herrn Prof. Dr. H.-J. Haupt danke ich für die intensive Betreuung, die im besonderen Maße gewährte Freizügigkeit bei der Bearbeitung des Themas und seine stete Bereitschaft zur Diskussion.

Herrn Prof. Dr. H. Marsmann möchte ich für die bereitwillige Übernahme des Koreferates danken. Wertvoll erwiesen sich für mich die von ihm durchgeführten Tieftemperatur-NMR-Messungen und die fachliche Beratung in Fragestellungen bezüglich der NMR-Spektroskopie.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. U. Flörke für die Durchführung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und seine fachkundigen Auskünfte bei kristallographischen Problemen.

Bei der Weidmüller-Stiftung möchte ich mich für die freundliche finanzielle Förderung dieser Arbeit durch ein zweijähriges Graduiertenstipendium bedanken.

Ferner gilt mein Dank allen technischen und wissenschaftlichen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern, die durch ihre Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sowie Thomas Haßheider für die Mitwirkung im Rahmen seines Schwerpunktpraktikums.

Besonders möchte ich mich bei Hans Egold, Rolf Siefert und Detlev Schwarze für die fruchtbaren Diskussionen und die immer kollegiale Zusammenarbeit bedanken.

# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b><u>Einleitung und Zielsetzung</u></b> .....	1
<b>II</b>	<b><u>Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse</u></b> .....	4
<b>1</b>	<b>Aufbau von Gold(I)-Acylliganden an einem Dirheniumkomplex des Typs <math>\text{Re}_2(\mu\text{-PR}_2)_2(\text{CO})_8</math> (R = Ph, Et).....</b>	<b>5</b>
<b>1.1</b>	<b>Darstellung und Molekülstruktur von <math>\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(n\text{-Bu})\text{AuPPh}_3)</math>..</b>	<b>6</b>
<b>1.2</b>	<b>Faktoren mit Einfluß auf die Entstehung von Gold(I)-Acylliganden in <math>\text{Re}_2(\mu\text{-PR}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{R}')\text{AuPR}'')_3</math> .....</b>	<b>9</b>
1.2.1	Modifizierung sterischer und elektronischer Eigenschaften am tertiären Phosphan $\text{PR}_3$ " (R" = Me, Et, Cy, Ph, PhF, <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe, <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , <i>o</i> -tolyl).....	10
1.2.2	Modifizierung des Restes R' durch Einsatz unterschiedlicher Nucleophile .....	13
1.2.2.1	Darstellung von $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{R}')\text{AuPPh}_3)$ (R' = Me, Ph, <i>t</i> -Bu).....	13
1.2.2.2	Darstellung von $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{NR}_2)\text{AuPPh}_3)$ (R = <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , Cy, Et, Me) .....	14
1.2.3	Modifizierung des Restes R.....	18
<b>2</b>	<b>Experimente zur Gewinnung freier Gold(I)-acylkompexe .....</b>	<b>20</b>
<b>2.1</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>20</b>
<b>2.2</b>	<b>Zum Kenntnisstand von Gold(I)-Acylliganden.....</b>	<b>23</b>
<b>3</b>	<b>Methoden zum systematischen Aufbau von verbrückten heteronuklearen Metalltetrahedranen .....</b>	<b>25</b>
<b>3.1</b>	<b>Metalltetrahedrane mit zwei Phosphidobridgen vom Typ <math>\text{M}_2(\text{M}^1\text{PR}_3)(\text{M}^2\text{PR}_3)(\mu\text{-PR}^a)_2(\mu\text{-PR}^b)_2(\text{CO})_6</math> (M = Mn, Re; M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup> = Au, Ag; R = Ph, Et; R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> = Cy, Ph, Et) .....</b>	<b>25</b>
3.1.1	$\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PR}_3)(\text{M}^2\text{PR}_3)(\mu\text{-PR}^a)_2(\mu\text{-PR}^b)_2(\text{CO})_6$ ( M <sup>1</sup> , M <sup>2</sup> = Au, Ag; R = Ph, Et; R <sup>a</sup> , R <sup>b</sup> = Cy, Ph, Et).....	26

3.1.1.1	Darstellung der Precursorkomplexe vom Typ $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)(\mu\text{-PR}^a_2)(\text{CO})_7\text{HPR}^b_2$ .....	28
3.1.1.2	Photochemische Umsetzung von $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)(\mu\text{-PR}^a_2)(\text{CO})_7\text{HPR}^b_2$ zu Metallatetrahedranen vom Typ $\text{M}_2(\text{M}^1\text{PR}_3)(\text{M}^2\text{PR}_3)(\mu\text{-PR}^a_2)(\mu\text{-PR}^b_2)(\text{CO})_6$ ( $\text{M} = \text{Mn, Re; M}^1, \text{M}^2 = \text{Au, Ag; R} = \text{Ph, Et; R}^a, \text{R}^b = \text{Cy, Ph, Et}$ ).....	36
3.1.2	Zweifache Phosphidoverbrückung von Mangan-Rhenium-Bindungen im Metalltetrahedrankomplex $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6$ .....	42
3.1.2.1	Reaktionsverhalten zwischen $\text{MnReHP}$ und 1 Äquivalent <i>n</i> -BuLi und Charakterisierung der resultierenden Precursorkomplexe mit den Abfangreagenzien $\text{ClM}^1\text{PR}_3$ ( $\text{M}^1 = \text{Au, Ag, R} = \text{PhF, Ph}$ ) .....	43
3.1.2.2	Modellvorschlag zum Reaktionsmechanismus.....	49
3.1.2.3	Ein Vergleich von ausgewählten spektroskopischen Daten und röntgenographisch bestimmten Bindungsparametern in bekannten Dirhenium- Dimangan- und Mangan-Rhenium-Verbindungen .....	50
3.1.2.4	Precursorkomplexe vom Typ $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{HPPH}_2)$ .....	52
3.1.2.5	Photochemische Umsetzung von $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{HPPH}_2$ zum Metallatetrahedran $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6$ .....	53
3.1.2.6	Experimente zur Darstellung von $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}$ .....	55
3.1.3	Kenntnisstand zur Gewinnung von doppelt-phosphidoverbrückten Dimangan-Metallatetrahedranen.....	55
<b>3.2</b>	<b>Metallatetrahedrane mit zwei unterschiedlichen Brückenliganden vom Typ <math>\text{MnRe}(\text{AuPR}_3)(\text{ML})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6</math> (<math>\text{ML} = \text{AuPR}_3, \text{HgMoCp}(\text{CO})_3</math> ;<math>\text{R} = \text{Ph, PhF}</math>) .....</b>	<b>57</b>
3.2.1	Darstellung von Metallatetrahedranen mit $\text{MnReAu}_2$ -Core ohne Lichtausschluß .....	57
3.2.2	Darstellung von Metallatetrahedranen mit $\text{MnReAu}_2$ -Core unter Lichtausschluß .....	59
3.2.3	Darstellung von Metallatetrahedranen mit $\text{MnReAuHg}$ -Core unter Lichtausschluß .....	61
<b>4</b>	<b>Zwei-und vierfach verbrückende Phosphorligandenatome in vierkernigen Clusterkomplexen mit Mangan- Rhenium- und Goldgerüstatomen.....</b>	<b>65</b>

<b>4.1</b>	<b>Re<sub>2</sub>(AuPR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ<sub>4</sub>-PCy)(CO)<sub>6</sub> (R = Cy, Ph, Et, Ph<sub>2</sub>Men)</b> .....	65
4.1.1	Darstellung von Re <sub>2</sub> (AuPPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (μ-H)(μ-PCy <sub>2</sub> )(μ <sub>4</sub> -PCy)(CO) <sub>6</sub> .....	65
4.1.2	Gezielte Synthese von Re <sub>2</sub> (AuPR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (μ-H)(μ-PCy <sub>2</sub> )(μ <sub>4</sub> -PCy)(CO) <sub>6</sub> (R = Ph, Cy, Et, Ph <sub>2</sub> Men).....	69
4.1.3	Zum Reaktionsmechanismus .....	71
<b>4.2</b>	<b>Mn<sub>2</sub>(AuPR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ<sub>4</sub>-PCy)(CO)<sub>6</sub> und Mn<sub>2</sub>(AuPR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ- PCy<sub>2</sub>)(μ<sub>4</sub>-PCy)(CO)<sub>6</sub> (R = Ph, Et)</b> .....	72
<b>4.3</b>	<b>MnRe(AuPR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ<sub>4</sub>-PCy)(CO)<sub>6</sub> (R = Ph, Et)</b> .....	73
<b>III</b>	<b><u>Experimenteller Teil</u></b> .....	78
<b>1</b>	<b>Analysen- und Meßmethoden</b> .....	78
<b>2</b>	<b>Chemikalien und Reaktionsapparaturen</b> .....	79
<b>3</b>	<b>Au(I)-Acylkomplexe</b> .....	80
<b>3.1</b>	<b>Variation der Phosphidobrücken</b> .....	80
3.1.1	Re <sub>2</sub> (μ-PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> .....	80
3.1.2	Re <sub>2</sub> (μ-PEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> .....	81
<b>3.2</b>	<b>Variation des am Gold koordinierten Phosphanliganden PR''<sub>3</sub></b> .....	82
<b>3.3</b>	<b>Variation des Nucleophils</b> .....	83
3.3.1	Umsetzungen mit LiNR <sub>2</sub> (R = <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , Cy, Et, Me).....	83
3.3.2	Umsetzung mit KHB( <i>s</i> -Bu) <sub>3</sub> .....	84
<b>4</b>	<b>Zur Freisetzung von Gold(I)-Acylverbindungen</b> .....	84
<b>4.1</b>	<b>Versuche mit CO</b> .....	84
<b>4.2</b>	<b>Versuche mit PR<sub>3</sub></b> .....	85

4.2.1	Reaktionssystem $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{Ph})\text{AuPPh}_3) + \text{PR}_3$ .....	85
4.2.2	Reaktionssystem $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{Bu})\text{AuP}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3) + \text{PR}_3$ .....	86
<b>4.3</b>	<b>Reaktion mit <math>\text{NCCMe}_3</math> in verschiedenen Lösemitteln</b> .....	<b>86</b>
4.3.1	$\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{Bu})\text{AuPPh}_3) / \text{CDCl}_3$ .....	86
4.3.2	$\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{Bu})\text{AuPPh}_3) / \text{C}_6\text{D}_6$ .....	87
4.3.3	$\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{Bu})\text{AuP}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3) / \text{CDCl}_3$ .....	87
<b>5</b>	<b>Vergleichende Umsetzung von <math>\text{M}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_8</math> mit je einem Äquivalent <math>\text{RLi}</math> (<math>\text{M}=\text{Mn, Re}</math>; <math>\text{R} = \text{organischer Rest}</math>)</b> .....	<b>87</b>
5.1	Folgereaktion mit 2 Äquivalenten $\text{ClAuPR}_3$ ( $\text{R} = \text{Ph, PhF}$ ) .....	87
5.2	1 Äquivalent $\text{ClAuP}(\text{PhF})_3 / \text{P}(\text{PhF})_3$ und $\text{ClAgPPh}_3 / \text{PPh}_3$ .....	83
5.3	1 Äquivalent $\text{ClAuPR}_3 / \text{HPR}^b_2$ .....	89
5.4	Salze $\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)(\mu\text{-PR}^a_2)(\mu\text{-PR}^b_2)(\text{CO})_6]$ ( $\text{R, R}^a, \text{R}^b = \text{Cy, Ph, Et}$ ) .....	92
5.5	$\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)(\text{M}^1\text{PR}_3)(\mu\text{-PR}^a_2)(\mu\text{-PR}^b_2)(\text{CO})_6$ ( $\text{M}^1 = \text{Au, Ag}$ ; $\text{R}^a, \text{R}^b = \text{Cy, Ph, Et}$ ) .....	93
5.6	$\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6$ .....	89
<b>6</b>	<b>Umsetzungen von <math>\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8</math> mit 2 eq. <math>\text{R}'\text{Li}</math> (<math>\text{R}' = n\text{-Bu, Me, Ph, N}(i\text{-prop})_2</math>)</b> .....	<b>94</b>
6.1	ohne Lichtausschluß mit nachfolgender Zugabe von 2 Äquivalenten $\text{ClAuPR}'_3$ ( $\text{R}' = \text{Ph, PhF}$ ) .....	94
6.2	mit Lichtausschluß und nachfolgender Zugabe von 2 Äquivalenten $\text{ClAuPR}_3$ .....	96
6.3	unter Lichtausschluß und nachfolgender Zugabe von $\text{ClAuPPh}_3 / \text{ClAgPPh}_3$ .....	97
6.4	unter Lichtausschluß und nachfolgender Zugabe von $\text{ClHgMoCp}(\text{CO})_3 / \text{ClAuPR}_3$ .....	97

<b>7</b>	<b>Verfahren zu <math>\mu_4</math>-P-Brückenliganden</b> .....	98
<b>7.1</b>	<b>Edukte <math>MM'(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{H}_2\text{PCy}</math> (M, M' = Mn, Re)</b> .....	98
<b>7.2</b>	<b><math>MM'(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6</math> (M, M' = Mn, Re)</b> .....	99
<b>IV</b>	<b><u>Zusammenfassung und Ausblick</u></b> .....	102
<b>V</b>	<b><u>Literaturverzeichnis</u></b> .....	107
<b>VI</b>	<b><u>Abkürzungen und Symbole</u></b> .....	111

**Anlagen 1 - 4**

## I Einleitung und Zielsetzung

Das heutige große Interesse an heteronuklearen Clusterkomplexen, die Gold als Gerüstbaustein enthalten, ist vor allem auf drei Gesichtspunkte zurückzuführen. Erstens haben viele heterometallische Goldcluster ungewöhnliche Bindungs- und Struktureigenschaften [1-11]. Desweiteren zeigen einige dieser Cluster ungewöhnliche katalytische Eigenschaften [12, 13]. Als entscheidend erwies sich jedoch die Entdeckung systematischer Synthesewege zur Darstellung solcher Verbindungen [14]. Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet gehen auf die Arbeitsgruppe Nyholm et. al. zurück. Diese publizierten im Jahre 1964 die Synthese di- und trinuklearer Clusterkomplexe wie  $\text{PPh}_3\text{AuMn}(\text{CO})_5$ ,  $\text{PPh}_3\text{AuCo}(\text{CO})_4$  oder  $(\text{PPh}_3\text{Au})_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  [15]. Mit der Entwicklung des Isolobalkonzeptes durch Hoffmann [16] erhielten solche, eher zufälligen Synthesen, eine konzeptionelle Basis, die eine Verallgemeinerung der Synthesekonzepte erlaubte. Demnach ist die  $\text{AuPR}_3$ -Einheit isolobal zum H-Atom [17]. Es sollte also formal möglich sein, in jedem hydridischen Übergangsmetallclusterkomplex die am Metall gebundenen H-Atome gegen eine  $\text{AuPR}_3$ -Einheit auszutauschen. Aus dieser Überlegung entwickelten sich zwei Syntheserouten. Entweder wird der hydridische Cluster deprotoniert und nachfolgend mit  $\text{ClAuPR}_3$  kondensiert [18-23] oder das hydridische Edukt reagiert direkt mit  $\text{MeAuPR}_3$  bzw.  $\text{ClAuPR}_3$  unter Eliminierung von  $\text{CH}_4$  bzw.  $\text{HCl}$  [24-27]. Neuere Impulse zur Synthese heterometallischer Goldcluster gehen auf die Entdeckung des Konzepts der Aurophilie [28] zurück. Darunter versteht man die unerwartete Stabilität hyperkoordinierter, hauptgruppenatomzentrierter Goldcluster (z.B.  $[(\text{PPh}_3\text{Au})_5\text{N}]^{2+}$ ). Einen wesentlichen Beitrag zur Stabilität dieser Cluster leisten bindende Wechselwirkungen zwischen den Au(I)-Atomen [29]. Es zeigte sich, daß insbesondere chalcogenzentrierte Goldcluster wie  $\text{E}(\text{AuPR}_3)_3^+$  ( $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) oder  $\text{E}(\text{AuPR}_3)_4^{2+}$  ( $\text{E} = \text{O}, \text{S}$ ) hervorragend zum Aufbau heterometallischer Clusterkomplexe geeignet sind [28, 30]. Das besondere an dieser neuen Generation von Aurierungsreagenzien ist ihre Fähigkeit, auch auf Monoanionen mehr als eine  $\text{AuPR}_3$ -Einheit zu übertragen. So reagiert z.B.  $\text{NaRe}(\text{CO})_5$  mit  $\text{O}(\text{AuPPh}_3)_3\text{BF}_4$  unter Bildung von  $(\text{AuPPh}_3)_3\text{Re}(\text{CO})_4$  und  $[(\text{AuPPh}_3)_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{BF}_4$  [31].

Während für Gold der gezielte Heterometallclusteraufbau beachtlich fortgeschritten ist, bleibt der generelle Aufbau heteronuklearer Metallatomcluster nach wie vor mit großen Problemen behaftet. Die meisten bekannten heterometallischen Cluster sind nicht das Ergebnis einer systematischen Aufbaureaktion, sondern Zerfallsprodukte [14]. Die Syntheseprobleme resultieren bei Metallaggregationen von vier und mehr Metallatomen aus der strukturellen

Vielfalt und Isomerenbildung. Solche Schwierigkeiten müssen überwunden werden, um katalytisch aktive Clusterkomplexe mit hoher Selektivität für industriell relevante Substrate zu erhalten. Darüber hinaus erlauben diese als mögliche Modellverbindungen die Aufklärung von Reaktionsmechanismen an der Oberfläche von heterometallischen Heterogenkatalysatoren. Weiterhin haben sie in der Homogenkatalyse im Fall von kooperativen Effekten benachbarter Metallzentren eine große Attraktivität zur stufenweisen Vereinigung unterschiedlicher Substrate [32-34, 1]. In heteronuklearen Clusterkomplexen kann beispielsweise die direkte Nachbarschaft verschiedener Metallatomarten am Reaktionszentrum unterschiedliche Aktivierungsmöglichkeiten für Substrate bedingen. Zur Sicherstellung von Clusterkatalysen darf keine Fragmentierungsreaktion auftreten. Dies setzt ein Höchstmaß an Rigidität der Clustergerüste (minimale Eigendynamik) voraus. Präparationen von heteronuklearen Clusterkomplexen müssen sich derartigen Anforderungen stellen. Sie sind auch heute noch ein wesentliches Anliegen der modernen heteronuklearen Clustersynthese.

Die vorliegende Arbeit strebte die Entwicklung von Syntheserouten zur Darstellung neuer, doppeltverklammerter Metalltetrahedrane des Typs  $M^1M^2(M^3L_n)(M^4L_m)(\mu-PR_2)(\mu-Y)(CO)_6$  ( $M^1, M^2 = Mn, Re$ ;  $M^3L_n = AuPR_3, AgPR_3$ ;  $M^4 = AuPR_3, AgPR_3, HgMoCp(CO)_3$ ;  $R = org.$  Rest;  $Y = PR_2, C(R)O$ ) unter Ausschöpfung unterschiedlicher Metallatomsorten an. Um dieses Anliegen zu realisieren standen prinzipiell zwei Reaktionssysteme zur Auswahl. Das erste war  $Re_2(\mu-PR_2)_2(CO)_8$  [35], welches aufgrund der bereits vorhandenen doppelten Verklammerung als besonders geeignet erschien. Der Nachteil dieses Systems war jedoch, daß es nicht als MnRe-Variante zur Verfügung stand, so daß der angestrebte Aufbau eines Metalltetrahedrans mit vier verschiedenen Metallatomen auf diesem Weg ausschied.

Deshalb sollte primär das bekannte System  $MM'(\mu-H)(\mu-PR_2)(CO)_8$  genutzt werden [36-38]. Im Arbeitskreis von H.-J. Haupt wurden ausgehend von diesen Edukten im Hinblick auf eine systematische Erweiterung von Metallaggregaten zahlreiche Synthesen von drei-, vier- und fünfkernigen heterometallischen Clusterkomplexen entwickelt [39-42]. Die Sichtung des zugehörigen umfangreichen Wissens ergab, daß insbesondere doppelt verbrückte Clusterkomplexe Fragmentierungsreaktionen von heterometallischen Aggregaten erfolgreich unterdrücken können [43]. Außerdem erschien die Darstellung eines Metalltetrahedrans mit zwei identischen Brückenliganden reizvoll, weil bei drei verschiedenen Metallsorten aus Symmetriegründen keine Isomeren gebildet würden. Demzufolge wurde in dieser Arbeit die Synthese doppelt-phosphidoverbrückter Metalltetrahedrane angestrebt. Alle

Synthesevorhaben bevorzugen als Edukt  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_8$ , da dessen hohe chemische Funktionalität aufgrund der Resultate früherer Arbeiten weitgehend beherrschbar ist [43, 44, 39]. Nach der Bearbeitung dieser Vorhaben sollten dann die analogen Reaktionen mit dem wesentlich empfindlicheren Edukt  $\text{Mn}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_8$  und schließlich mit dem nahezu unerforschten  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  durchgeführt werden. Das Hauptaugenmerk bei letztgenanntem Edukt lag auf der Gewinnung eines Metalltetrahedrans mit vier unterschiedlichen Metallsorten, wobei sich zur selektiven Plazierung des dritten und vierten Metalls aus Selektivitätsüberlegungen ein Ausgehen von einer Verbrückung mit zwei gleichen Liganden anbot.

Sollte sich bei diesen Untersuchungen zeigen, daß doppelt-phosphidoverbrückte Metalltetrahedrane nicht zum Aufbau eines Clusterkomplexes mit vier verschiedenen Metallatomen geeignet sind, so war festzustellen, ob und inwieweit Clusterkomplexe mit zwei verschiedenen Brücken das Erreichen dieses Zieles ermöglichen.

## II Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Untersuchungen von Struktur und Reaktivität heteronuklearer Metalltetrahedrane des Typs  $M_2(M^1PR_3)(M^2PR_3)(\mu-PR^a)_2(\mu-Y)(CO)_6$  [ $M = Mn, Re$ ;  $M^1, M^2 = Cu, Ag, Au$ ;  $R, R^a =$  organischer Rest;  $Y = Cl, Br, I, OC(R)O, C(R)O$ ] bilden seit vielen Jahren einen Forschungsschwerpunkt im Arbeitskreis Haupt [39-43, 45, 46]. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden Metalltetrahedrane mit zwei bzw. drei unterschiedlichen gerüstbildenden Metallatomen synthetisiert. Während Metalltetrahedrane des obengenannten Typs mit zwei verschiedenen Metallatomen recht einfach zugänglich waren, erwies sich die Synthese von Tetrahedranen mit drei unterschiedlichen Metallatomen als sehr schwierig, da die Bindung von  $M^1PR_3$ - bzw.  $M^2PR_3$ -Fragmenten nicht regioselektiv war. So zeigt sich bei der Synthese von  $Re_2(AuPPh_3)(AgPPh_3)(\mu-PCy_2)(\mu-C(Ph)O)(CO)_6$ , daß das Molekül in Form von zwei Isomeren vorliegt, die sich durch die relative Stellung von  $AuPPh_3$  bzw.  $AgPPh_3$  zur Phosphido- bzw. Acylbrücke unterscheiden. Das Verhältnis der Isomere war abhängig von der Art der verbrückenden Liganden und von den am Gold bzw. Silber koordinierten Liganden. Es erwies sich als unmöglich, die Isomere in reiner Form zu erhalten.

Aus der Durchsicht von Ergebnissen der zuletzt zitierten Arbeiten wurde zur Erweiterung des bisherigen Kenntnisstandes zunächst die Darstellung eines Metalltetrahedrans mit zwei gleichen verbrückenden Liganden des Typs  $M_2(M^1PR_3)(M^2PR_3)(\mu-Y)_2(CO)_6$  ( $Y = 3$ -Elektronendonator) angestrebt. In diesem Fall wäre die relative Stellung des  $M^1PR_3$  bzw.  $M^2PR_3$  zu den Brückenliganden bedeutungslos, so daß nur ein isomerenreines Molekül resultieren kann. Da alle bisher im Arbeitskreis synthetisierten Metalltetrahedrane ausgehend von Edukten mit mindestens einer Phosphidobrücke synthetisiert wurden, sollte für diese Zielsetzung eine zweite Phosphidobrücke vom Typ  $Y = PR^a_2$  eingeführt werden. Neben diesem präparativen Aspekt sollte die gleichartige Doppelverbrückung im Vergleich zu anderen Metalltetrahedranen mit unterschiedlichen Brückenliganden eine bessere Stabilität gewährleisten. Zur Durchführung dieser Aufgabe boten sich prinzipiell zwei Synthesewege an:

1) Der Zielcluster sollte ausgehend von einem zweikernigen, doppelphosphidoverbrückten Edukt  $M_2(\mu-PPh_2)_2(CO)_8$  ( $M =$  Metalle der 7. Nebengruppe) aufgebaut werden. Frühere Erfahrungen ließen keinen Zweifel daran, daß dieser Weg aufgrund der geringen Selektivität des  $RLi$ -Angriffes ( $R = n$ -Bu,  $t$ -Bu, Me, Ph) auf  $M_2(\mu-PPh_2)_2(CO)_8$  nur mit  $M = Re$  erfolgversprechend sein konnte [47].

2) Alternativ bot sich dafür als Edukt der bekannte Typ  $M_2(\mu-H)(\mu-PR^a_2)(CO)_8$  an. In diesem Fall mußte erstmals ein präparativer Weg zur Einführung einer zweiten Phosphidobrücke konzipiert werden.

Der erste Vorschlag erschien als der eleganteste Verfahrensweg. Leider erwies er sich nur als bedingt erfolgreich. Er eröffnete zunächst überraschenderweise einen Zugang zu einer neuen Familie von Koordinationsverbindungen, den Dirhenium-Au(I)-Acylkomplexen. Die so erhaltenen koordinierten Gold(I)-Acylkomplexe, deren Synthese nach dem Isolobalkonzept formal ableitbar ist, waren bisher unbekannt. Die Mitglieder dieses neuen Verbindungstyps werden im ersten Teil beschrieben. Im zweiten Teil wird der erfolgreiche Weg zu doppelt verbrückten Metalltetrahedranen ausgehend von  $M_2(\mu-H)(\mu-PR^a_2)(CO)_8$  beschrieben.

### **1 Aufbau von Gold(I)-Acylliganden an einem Dirheniumkomplex des Typs $Re_2(\mu-PR_2)_2(CO)_8$ (R = Ph, Et)**

Im allgemeinen sind Gold(I)-Organyle von vielfältigem Interesse. So geben sie beispielsweise Einsicht in die Natur der Bindungsverhältnisse in niedrigvalenten Goldclustern. Desweiteren erlauben sie mit Hilfe theoretischer und spektroskopischer Studien die Untersuchung der aurophilen Gold-Gold-Wechselwirkung [48-50] und ermöglichen die Entwicklung sogenannter kohlenstoffzentrierter Systeme mit vielen Gold(I)-Gruppen [51]. Schließlich dienen sie im Rahmen von CVD-Verfahren zur Erzeugung von Goldfilmen und Beschichtungen [52]. Gold(I)-organyle des Typs  $RAuL$  können eine Vielzahl organischer Reste R wie Alkyl-, Vinyl-, Alkynyl- oder Arylreste und einen neutralen Donorliganden L wie ein Phosphan, Isocyanid und andere enthalten [53-59]. Verbindungen mit funktionalisierten Alkylresten R wie  $CX_3$  (X = Cl [60], F [61,62]),  $CH_2CN$ ,  $CCl_2CN$  [63],  $CH(CN)(CO_2Et)$  [64, 65],  $CH(SiMe_3)_2$  [66],  $C[N-2,6(C_6H_3Me_2)](CH_2COPh)$  [67] und  $C[N-p-C_6H_4Me]OMe$  [68, 69] wurden ebenfalls synthetisiert. Interessanterweise sind die Verbindungen mit den beiden letztgenannten Resten R trotz der am  $sp^2$ -hybridisierten C-Atom gebundenen Imingruppen ( $=N-R$ ) thermisch sehr beständig (m.p. > 150°C). Um so erstaunlicher ist es, daß bis zum heutigen Tag keine Gold(I)-acylkomplexe  $LAuC(R)O$  bekannt sind.

### 1.1 Darstellung und Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(n\text{-Bu})\text{AuPPh}_3)$

In einer ersten Umsetzung wurde das bereits bekannte Anion  $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{C}(n\text{-Bu})\text{O})]$  [70] durch Umsetzung von  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_8$  mit einem Äquivalent  $n\text{-BuLi}$  bei  $-90^\circ\text{C}$  in situ generiert und mit einem Äquivalent  $\text{ClAuPPh}_3$  in THF-Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Begleitende IR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Kontrollmessungen ließen selbst nach 1 h keine Reaktion erkennen. Da das Reagenz  $\text{ClAuPPh}_3$  in seiner Reaktivität durch Koordination des Lösemittels THF blockiert werden kann [40], wurde die Reaktion im schlechter solvatisierenden Lösungsmittel  $\text{CHCl}_3$  wiederholt. Nun trat nach Zugabe von einem Äquivalent  $\text{ClAuPPh}_3$  bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen eine Farbvertiefung der zuvor hellgelben Lösung ein. Die dickschichtchromatographische Aufarbeitung der Reaktionslösung ergab eine gelbe Substanz, die mit Hilfe von IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten charakterisiert wurde. Darüber hinaus gelang es, von dieser Verbindung für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu züchten. Letztere sicherte das Vorliegen des dreikernigen Komplexes  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(n\text{-Bu})\text{AuPPh}_3)$  (Abbildung 1).

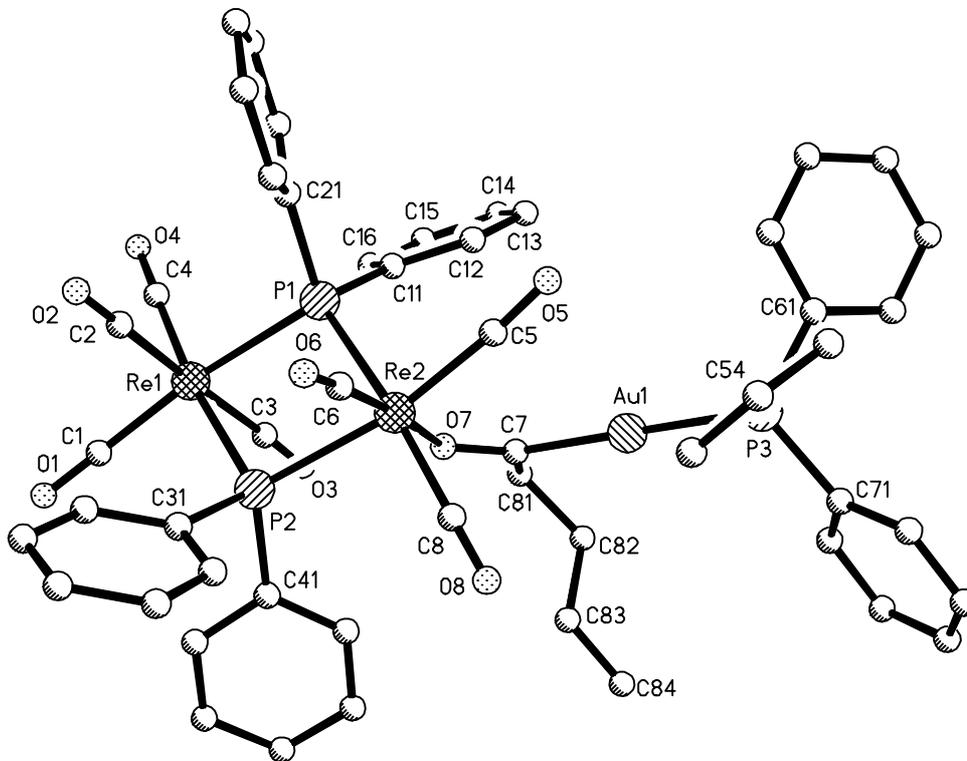


Abbildung 1: Molekülstruktur von  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(n\text{-Bu})\text{AuPPh}_3)$ .

Die beobachtete Anzahl von 6 infrarotaktiven  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsbanden des Produktes sind typisch für ein neutrales, axial substituiertes  $\text{Re}_2\text{PP}$ -System mit 7 terminal gebundenen CO-Gruppen [70]. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist außer einem Singulett für die Phosphidobrücken bei -134.8 ppm auch ein Singulett bei 39.4 ppm für den  $\text{PPh}_3$ -Liganden vorhanden. Die gemessene chemische Verschiebung des am Au-Atom gebundenen  $\text{PPh}_3$  von  $\delta = 39.4$  ist typisch für metallorganische  $\text{AuPPh}_3$ -Komplexe. So liegt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal von  $\text{MeAuPPh}_3$  bei 47.7 ppm [71] und das von  $\text{PhAuPPh}_3$  bei 44.1 ppm [39]. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist das Signal der am Carbonyl-Kohlenstoff gebundenen Methylengruppe des Butylrestes im Vergleich zu Pentanal zu tiefem Feld verschoben. Diese ist auf die Koordination des Acyl-Sauerstoffs am Rhenium sowie den isolobalen Austausch des H-Atoms gegen den  $\text{AuPPh}_3$ -Rest zurückzuführen. Beides senkt die Elektronendichte am Acyl-Kohlenstoffatom im Vergleich zu freien Aldehyden.

### Festkörperstruktur von $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(n\text{-Bu})\text{AuPPh}_3)$

Die Titelverbindung kristallisierte in Form blaßgelber Nadeln aus  $\text{CHCl}_3$  über *n*-Pentan nach der Dampfdruckausgleichsmethode. Die triklone Elementarzelle der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit den Gitterparametern  $a = 11.919(2)$  Å,  $b = 13.921(3)$  Å,  $c = 18.535(5)$  Å,  $\alpha = 84.06(2)^\circ$ ,  $\beta = 80.50(2)^\circ$  und  $\gamma = 69.65(2)^\circ$  beinhaltet  $Z = 2$  Formeleinheiten. Tabelle 1 gibt ausgewählte Bindungsabstände und -winkel wieder.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Re2-P1	2.524(3)	C6-Re2-O7	175.4(4)
Re2-O7	2.176(7)	Re2-O7-C7	131.1(7)
O7-C7	1.229(11)	O7-C7-Au1	123.4(8)
C7-C81	1.51(2)	Au1-C7-C81	120.5(8)
C7-Au1	2.047(11)	C7-Au1-P3	178.6(3)
Au1-P3	2.301(3)	Re2-P1-Re1	102.37(11)

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel

Das zentrale Fragment der Struktur ist ein alternierend aus zwei Re und zwei P-Atomen aufgebauter planarer Vierring. Der nichtbindende Re-Re-Abstand beträgt  $3.932(1)$  Å und ist damit gegenüber dem Edukt  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_8$  geringfügig aufgeweitet. Beide Re-Atome sind von einer verzerrt oktaedrischen Ligandensphäre umgeben; Re1 von vier CO- und zwei

Phosphidoliganden, Re<sub>2</sub> von drei CO-, zwei Phosphido- und einem Sauerstoffatom des Acylliganden. Dieser Acylligand ist über den Sauerstoff Teil der oktaedrischen Koordination des Re<sub>2</sub> und durch Koordination des Acyl-Kohlenstoffs Teil der linearen Koordinationssphäre des Au(I)-Komplexes. An diesem trinuklearen Komplex sind vor allem die Bindungsparameter des Gold-Acylliganden bemerkenswert. Von diesem ist der Sauerstoff koordinativ an das Rhenium gebunden. Die zugehörige Bindungslänge von 2.176(7)Å entspricht einer Re-O-Einfachbindung, die in der Literatur mit 2.143(4)Å [72] für trans- Re(CO)<sub>2</sub>(psal)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> (psal = N-Phenylsalicylideneamine) bis 2.176(7)Å [73] für Re(CO)<sub>4</sub>(η<sup>1</sup>-OCOC≡CH)(C(NHPr<sup>i</sup>)(NHPH)) angegeben wird. Die Bindungslänge C7-O7 liegt mit 1.229(11) im Bereich einer C-O-Doppelbindung, während C7-C81 mit 1.51(2) für eine C-C-Einfachbindung typisch ist.

Die Bindungslänge Au1-C7 beträgt 2.047(11)Å. In der Literatur werden Au-C-Einfachbindungen von 2.012(16)Å [74] in einem von drei Molekülen der Elementarzelle von PPh<sub>3</sub>Au-C(OMe)=N(p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Me) bis 2.100(9)Å für Au<sub>2</sub>(dppm)Ph<sub>2</sub> [75] und 2.101(5)Å in (PPh<sub>3</sub>AuC(R)HCOR) [76] angegeben. Die Verbindung PPh<sub>3</sub>PAu-C(OMe)=N(p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Me) (in einem anderen Molekül der Elementarzelle) [74] enthält einen sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoff und wird deshalb als Vergleichssubstanz herangezogen. Der Au-C- Abstand beträgt hier 2.056Å; damit liegt der in der Titelverbindung gefundene Au-C-Abstand im Bereich einer Au-C(sp<sup>2</sup>)-Einfachbindung. Die Bindungslänge Au-PPh<sub>3</sub> wird bei der zuletzt zitierten Vergleichsverbindung mit 2.292(5)Å angegeben und stimmt innerhalb der Standardabweichung mit derjenigen der Titelverbindung überein. Die Untersuchung der Bindungswinkel dokumentiert die lineare Koordination des Au(I). So beträgt der Winkel C7-Au1-P3 179.2(11)°. Das Kohlenstoffatom C7 ist, wie der Winkel Au1-C7-C81 mit 120.5(8)° belegt, sp<sup>2</sup>-hybridisiert.

### Zum Reaktionsmechanismus:

Nach dem in Abbildung 2 illustrierten mechanistischen Vorschlag findet im ersten Schritt (i) ein Kationenaustausch AuPPh<sub>3</sub><sup>+</sup> gegen Li<sup>+</sup> statt. Dabei bildet sich ein hypothetischer Ionenpaarkomplex und LiCl fällt aus der Lösung aus. Nun ist das Gold(I)-Gegenion bestrebt, sein Elektronendefizit durch eine weitere koordinative Bindung auszugleichen (Schritt (ii)). Die intramolekulare Umwandlung (iii) verläuft sehr schnell und kann nur durch eine thermodynamische Begünstigung einer Re-O(acyl)-Bindung gegenüber einer R-C(acyl)-Bindung, sowohl die Bildung der Au-C(acyl)-Gruppe erklärt werden. η<sup>2</sup>-acyl-Bindungen sind als Übergangszustände literaturbekannt [77].

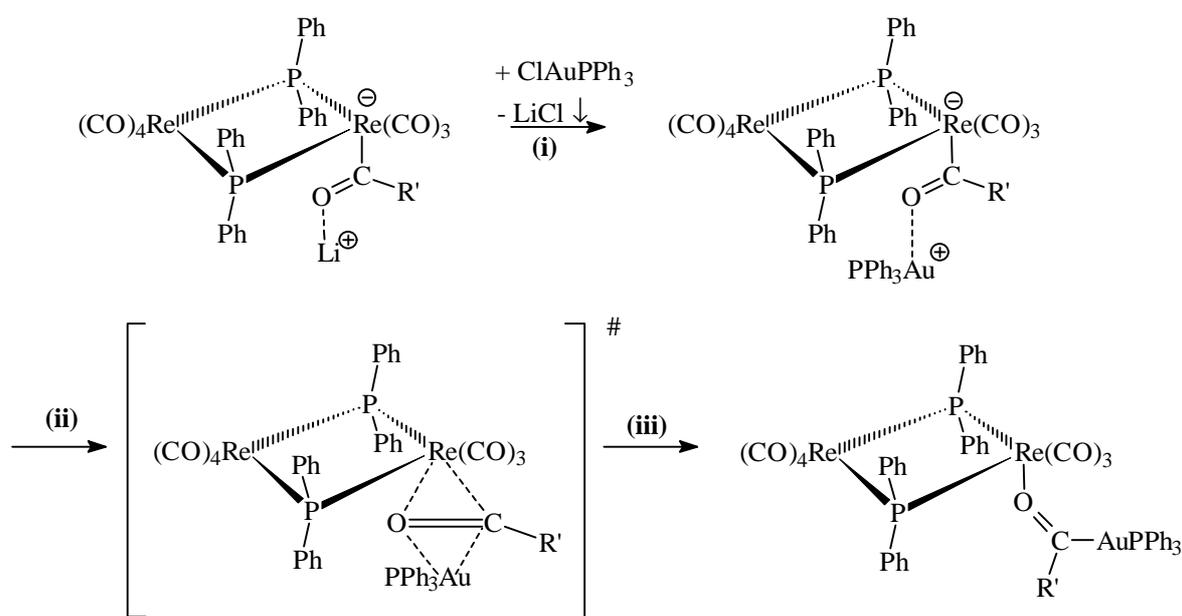


Abbildung 2 :Vorschlag zum Mechanismus der Bildung von  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{R}')\text{AuPPh}_3)$

Das Produkt ist ein Au(I)-Acylkomplex, der über eines der freien Elektronenpaare des Acyl-Sauerstoffs an das  $\text{Re}_2\text{PP}$ -Gerüst axial koordiniert ist. Nach dem Isolobalkonzept liegt prinzipiell ein Aldehyd vor, dessen H-Atom isolobal gegen  $\text{AuPPh}_3$  ausgetauscht wurde. Aus einer Datenbankrecherche (Gmelin, CAS, CCDF) ergab sich, daß Au(I)-Verbindungen dieses Typs weder in koordinierter noch in freier Form bekannt sind. So ist es erstmals möglich, Bindungsparameter dieser Verbindungsklasse zu erhalten.

## 1.2 Faktoren mit Einfluß auf die Entstehung von Gold(I)-Acylliganden in $\text{Re}_2(\mu\text{-PR}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{R}')\text{AuPR}''_3)$

Um Hinweise auf die Entstehung und Bedingungen für die Stabilität der neuen Komplexe  $\text{Re}_2(\mu\text{-PR}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{R}')\text{AuPR}''_3)$  zu erhalten, kann zum einen der Rest  $\text{R}''$  am tertiären Phosphan, als auch die Phosphidobrücken  $\text{R}^a$  und letztendlich der organische Rest  $\text{R}'$  am Acylkohlenstoff variiert werden. Diese breite Variation soll sterische und elektronische Faktoren, die für die Stabilität dieser Verbindungen ausschlaggebend sind, klären. Begleitende Röntgenstrukturanalysen sollen durch Vergleich der Bindungslängen und -winkel in Molekülen mit unterschiedlichen Resten  $\text{R}$ ,  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  dabei helfen. Ebenso werden  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bzw.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren dazu herangezogen.

### 1.2.1 Modifizierung sterischer und elektronischer Eigenschaften am tertiären Phosphan $\text{PR}_3''$ ( $\text{R}'' = \text{Me, Et, Cy, Ph, PhF, } p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe, } i\text{-C}_3\text{H}_7, o\text{-tolyl}$ )

Um auf die Polarisierung des Goldatoms in den Verbindungen des Typs  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(n\text{-Bu})\text{AuPR}''_3)$  Einfluß zu nehmen, wurde der Rest  $\text{R}''$  am Phosphan systematisch variiert. Unterschiedliche Goldverbindungen des Typs  $\text{ClAuPR}''_3$  wurden dargestellt und in bekannter Weise mit dem Monoanion  $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{C}(\text{R}')\text{O})]$  zur Reaktion gebracht. Als  $\text{R}'$  wurde zum besseren Vergleich der entstehenden Verbindungen stets *n*-Butyl gewählt. Diese Gruppe ist im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gut zu erkennen. Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Protonen der Butylgruppe im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sollten von den elektronischen Verhältnissen am Acyl-C-Atom abhängig sein. Im Rahmen dieser systematischen Untersuchung wurden folgende Goldverbindungen dargestellt und eingesetzt:  $\text{ClAuP}(\text{PhF})_3$  (-I-Effekt),  $\text{ClAuP}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$  (+M-Effekt),  $\text{ClAuPMe}_3$ ,  $\text{ClAuPEt}_3$  (sterisch wenig anspruchsvoll, +I-Effekt),  $\text{ClAuPCy}_3$ ,  $\text{ClAuP}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$  (sterisch anspruchsvoll, keine aromatische Eigenschaft, +I-Effekt),  $\text{ClAuP}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$  (sterisch extrem anspruchsvoll: Kegelwinkel  $194^\circ$  [78], schwacher +I-Effekt).

Analog der bisherigen Verfahrensweise wurden die entsprechenden Verbindungen  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(n\text{-Bu})\text{AuPR}''_3)$  in 40 - 65 % Ausbeute erhalten. Dazu sei angemerkt, daß der Umsatz der Reaktanden in Lösung stets quantitativ ist ( $^{31}\text{P-NMR}$ -Reaktionskontrolle). Erst die Produktabtrennung auf den DC-Platten brachte Zerfallsprodukte hervor, welche als dunkelbraune und schwarze Feststoffe vorlagen. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte durch Spektrenvergleich mit  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(n\text{-Bu})\text{AuPPh}_3)$ .

Aus der Reihe der erhaltenen Produkte konnten Einkristalle mit  $\text{R}'' = \text{PhF, } i\text{-C}_3\text{H}_7$  und Cy gezüchtet werden. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Derivats  $\text{R}'' = \text{PhF}$  (Abbildung 3) ergab leider keine signifikanten Änderungen in Bindungslängen oder -winkeln gegenüber  $\text{R} = \text{Ph}$ . Aus diesen Gründen wurde auf weitere Einkristall-Röntgenstrukturanalysen solcher Verbindungen verzichtet.

#### Festkörperstruktur von $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(n\text{-Bu})\text{AuP}(\text{PhF})_3)$

Die Titelverbindung kristallisierte aus  $\text{CHCl}_3$  über *n*-Pentan bei Raumtemperatur nach der Dampfdruckausgleichsmethode. Die triklin Elementarzelle der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit den Gitterparametern  $a = 13.796(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.026(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.493(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 83.13(2)^\circ$ ,  $\beta = 80.47(2)^\circ$  und  $\gamma = 72.38(2)^\circ$  beinhaltet  $Z = 2$  Formeleinheiten. Die Temperatur der Messung

betrug 203(2) K. Tabelle 2 gibt ausgewählte Bindungsabstände und -winkel wieder. In eckigen Klammern sind die Daten von  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(n\text{-Bu})\text{AuPPh}_3)$  angegeben.

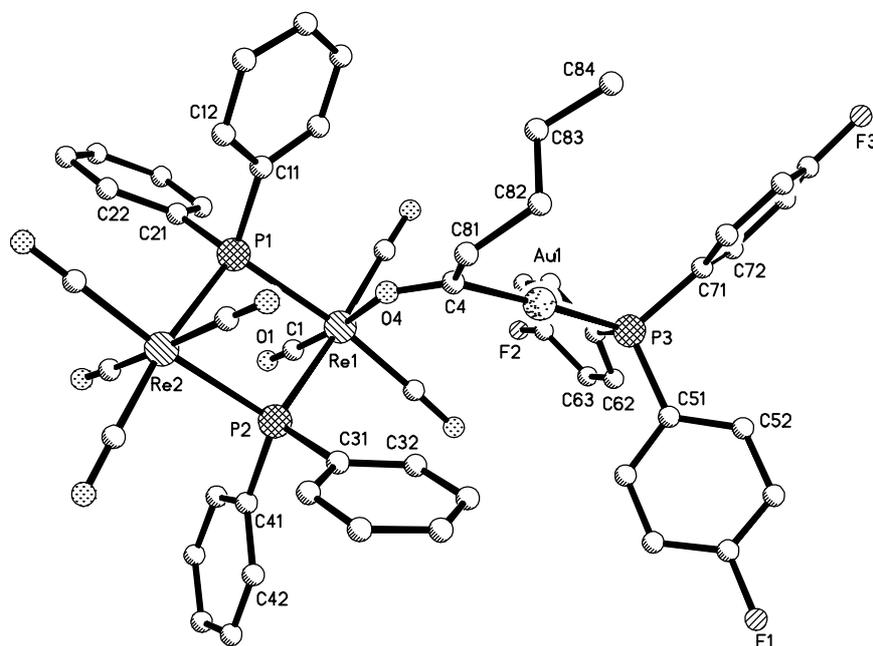


Abbildung 3: Molekülstruktur von  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(n\text{-Bu})\text{AuP}(\text{PhF})_3)$  im Festkörper

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Re1-O4	2.162(8) [2.176(7)]	C1-Re1-O4	173.3(4) [175.4(4)]
O4-C4	1.243(13) [1.229(11)]	Re1-O4-C4	133.3(8) [131.1(7)]
C4-C81	1.48(2) [1.51(2)]	O4-C4-Au1	122.3(8) [123.4(8)]
C4-Au1	2.039(13) [2.047(11)]	C4-Au1-P3	177.9(3) [178.6(3)]
Au1-P3	2.305(3) [2.301(3)]	Au1-C4-C81	121.0(9) [120.5(8)]
Re1-Re2 (n.b.)	3.941(1) [3.932(1)]		

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(n\text{-Bu})\text{AuP}(\text{PhF})_3)$  im Vergleich mit  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(n\text{-Bu})\text{AuPPh}_3)$  (in eckigen Klammern)

Zentrales Fragment der Verbindung ist ein alternierend aus zwei Re und zwei P-Atomen aufgebauter planarer Vierring. Der Re-Re-Abstand beträgt 3.941(1) Å und liegt damit im nichtbindenden Bereich, wie es die Forderung der 18-Elektronen-Regel vorgibt.

Beide Re-Atome sind von einer verzerrt oktaedrischen Ligandensphäre umgeben: Re2 von vier CO- und zwei Phosphidoliganden und Re1 von drei CO-, zwei Phosphido- und einem über den

Sauerstoff gebundenen Acylliganden. Der Au(I)-Acylkomplex ist über dieses Sauerstoffatom axial an Re1 gebunden. Ein Vergleich der wichtigsten Bindungsparameter des Au(I)-Acylliganden mit denen von  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(n\text{-Bu})\text{AuPPh}_3)$  (Tabelle 2) zeigt, daß keine der Bindungslängen signifikant verändert ist, so daß festzustellen bleibt, daß der elektronische Einfluß der Fluorsubstituenten so gering ist, daß er sich anhand der röntgenographischen Daten nicht bemerkbar macht.

Zur weiteren Aufklärung der elektronischen Verhältnisse im Acylliganden wurde die Lage der ersten  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Butylrestes im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum herangezogen. Sie zeigt ein charakteristisches Triplet, dessen chemische Verschiebung von der Partialladung des Acyl-C-Atoms abhängig sein sollte [79, 80]. Desweiteren sollten die  $\nu(\text{CO}_{\text{acyl}})$  Bandenlagen Aussagen über die Veränderung des C-O-Bindungsgrades in Abhängigkeit von  $\text{R}^a$  zulassen (Tabelle 3).

$\text{R}^a$	Ph	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe	Cy	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me	Me	Et
$\delta(\text{CH}_2) \text{ } ^1\text{H}$	1.82	1.87	1.76	--*	1.72	1.8	1.82	--*
$^3\text{J}_{\text{HH}}$ [Hz]	6.7	6.7	7.1	--*	7.6	7.7	6.6	--*
IR ( $\nu_{\text{acyl}}$ )	1539	1540	1539	1533	1537	1544	1531	1531

Tabelle 3: Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ - bzw. IR-Lagen in Verbindungen des Typs  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{Bu})\text{AuPR}_3)$

\* Überlappung mit den Signalen der Cyclohexylprotonen

Aus der tabellarischen Zusammenstellung dieser Daten folgt, daß elektronenziehende Substituenten am Gold die  $\text{CH}_2$ -Gruppe zu tiefem Feld, elektronenschiebende Substituenten die Lage der Gruppe zu hohem Feld verschieben. Allerdings sind die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen gering, so daß festzustellen bleibt, daß die Partialladung des Acyl-Kohlenstoffs durch die verschiedenen Phosphane nur wenig beeinflusst wird.

Die  $\nu(\text{CO}_{\text{acyl}})$ -Banden lassen sich erwartungsgemäß in zwei Gruppen einteilen. Bei aromatischen Substituenten liegen sie zwischen  $1539 \text{ cm}^{-1}$  und  $1544 \text{ cm}^{-1}$ ; bei Alkylsubstituenten zwischen  $1531 \text{ cm}^{-1}$  und  $1537 \text{ cm}^{-1}$ . Die geringen Unterschiede in der Größenordnung von 5-6 Wellenzahlen lassen wegen der Spezifikation des Spektrometers keine Korrelation zu. Anhand der gewonnenen Daten läßt sich abschließend feststellen, daß die Bindungsverhältnisse im Acylliganden durch die Variation des  $\text{PR}''_3$ -Restes nur wenig beeinflusst werden. Offensichtlich werden die elektronischen Einflüsse der Substituenten nicht

über das Gold weitergegeben. Somit haben die tertiären Phosphane keinen Einfluß auf die Schwachstelle des Moleküls, die Gold-Kohlenstoff-Bindung.

## 1.2.2 Modifizierung des Restes R' durch Einsatz unterschiedlicher Nucleophile

### 1.2.2.1 Darstellung von $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{R}')\text{AuPPh}_3)$ ( $\text{R}' = \text{Me, Ph, } t\text{-Bu}$ )

Eine Variation des Restes R' sollte den elektronischen Einfluß dieses Restes klären. Dazu wurden als Reste Methyl (+I-Effekt, klein), Phenyl (-M-Effekt, sperrig) und *t*-Bu (geringer +I-Effekt) ausgewählt. Als Goldverbindung wurde zur besseren Vergleichbarkeit stets  $\text{ClAuPPh}_3$  eingesetzt. Die Darstellung der Verbindungen  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{R}')\text{AuPPh}_3)$  erfolgte analog zu den obigen Umsetzungen mit den entsprechenden Alkylolithiumverbindungen. Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 4 einander gegenübergestellt.

	IR $\nu(\text{acyl})$ (THF)
$\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(n\text{-Bu})\text{AuPPh}_3)$	1539
$\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(t\text{-Bu})\text{AuPPh}_3)$	1540
$\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{Me})\text{AuPPh}_3)$	1549
$\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{Ph})\text{AuPPh}_3)$	1508

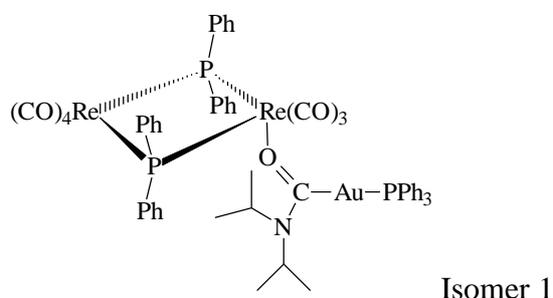
Tabelle 4:  $\nu(\text{acyl})$ -Schwingungen der Verbindungen  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{R}')\text{AuPPh}_3)$

Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, daß eine Beeinflussung der Acylschwingung über den Substituenten R' eintritt. Der elektronische Einfluß von R' wird direkt an den Acylliganden weitergegeben: Ph (+M-Effekt) zieht Elektronen ab und bewirkt eine Schwächung der C=O-Bindung, während Alkylreste eine Stärkung bewirken. Allerdings scheint der elektronische Einfluß weitestgehend über die C=O-Bindung weitergegeben zu werden und keinen großen Einfluß auf die Au-C-Bindung zu haben.

Aus diesem Grund lag es nahe, weitere Reste R' zu untersuchen. Hier boten sich aber nur  $\text{R}' = \text{NR}_2$  an, da R' im Primärschritt, vor der Reaktion mit  $\text{ClAuPPh}_3$  in der Lage sein muß, das Edukt  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_8$  nucleophil zu attackieren. Dieses ist mit  $\text{LiNR}_2$  noch gut zu verwirklichen, während NaOR oder NaSR nicht mehr in der Lage sind,  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_8$  nucleophil anzugreifen.



Labilität gegenüber der zur Trennung benutzten sauren Chromatographie-Festphase als die analogen Alkyl/Aryl-Verbindungen. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Produktes bestätigte die spektroskopisch erwartete Verbindung  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{N}(\text{i-prop})_2\text{AuPPh}_3))$  (Isomer 1).



In diesem Isomer ist die Diisopropylamid-Gruppe in Richtung der Re-Re-Bindungsachse ausgerichtet. Es ist durch die Phenylgruppen der Phosphidobrücken sterisch abgeschirmt (Abbildung 5).

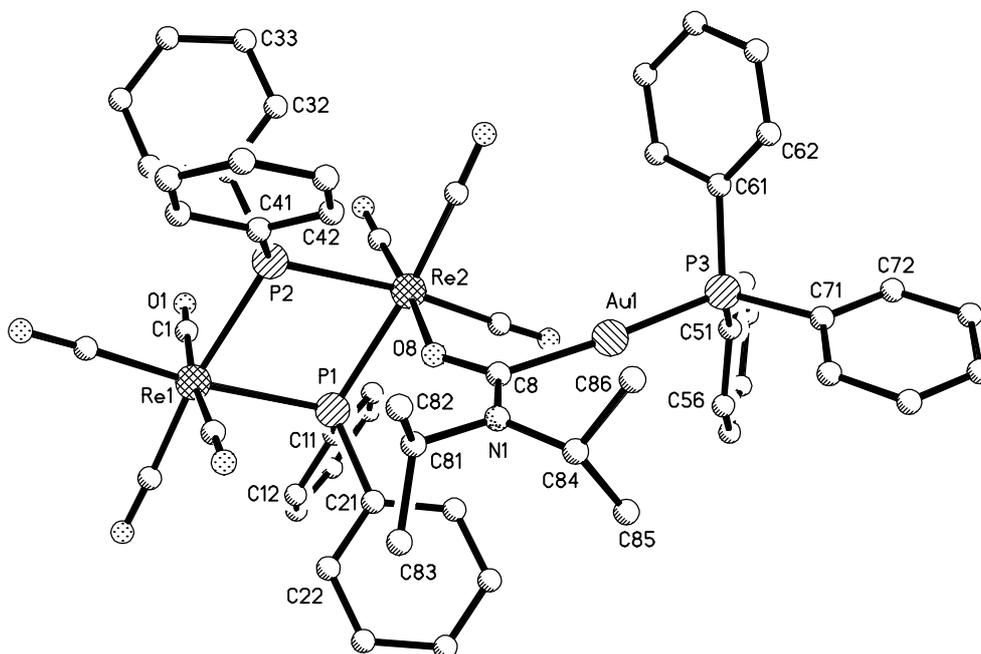


Abbildung 5: Molekülstruktur von  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{N}(\text{i-prop})_2\text{AuPPh}_3))$  im Festkörper

Das Isomer 2, welches in der Reaktionslösung gemäß den spektroskopischen Daten in größerer Stoffmenge vorlag, sollte wegen der Vergleichbarkeit sämtlicher Spektrendaten eine ähnliche Struktur haben. Dafür spricht ein Verbleiben des Singulett des

Phosphidobrückensignals und fast identische Signale des Au-P-Atoms im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. Folglich sollte es sich um das bei eingeschränkter Drehbarkeit um die C-O-Achse zu erwartende Isomer handeln (Abbildung 6):

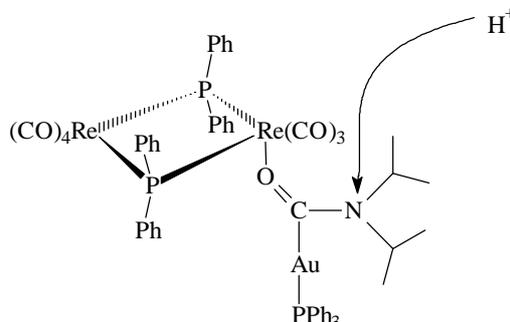


Abbildung 6: Isomer 2 bei Reaktion mit  $\text{H}^+$

Letzterem fehlt eine sterische Abschirmung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom. Dadurch wird dieses, beim Kontakt mit der Festphase, protoniert und zerfällt unter Freisetzung von  $\text{HNR}_2$ .

Analog verlief die Reaktion mit  $\text{LiNCy}_2$ . Auch hier bildeten sich nach Zugabe von  $\text{ClAuPPh}_3$  zwei Isomere (-136.4/ -134.8 ppm mit 38.3/ 39.6 ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum). Die chromatographische Auftrennung in die Komponenten ergab wieder nur eines beider Isomere. Es handelt sich ebenfalls um das in geringerer Konzentration vorliegende Isomer 1 (11%).

Bei Verringerung des sterischen Anspruchs von  $\text{R}'$  mit  $\text{LiNEt}_2$  als Nucleophil konnte nach  $\text{ClAuPPh}_3$ -Zugabe außer den Edukten  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_8$  und  $\text{ClAuPPh}_3$  ein sehr intensitätsschwaches Signal bei -135 ppm -vermutlich Isomer 1- beobachtet werden. Die Produktauftrennung ergab 5 mg eines Gemisches aus Edukt und Produkt. Aufgrund der geringen Stoffmenge war hier nur noch der IR-spektroskopische Nachweis von  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{N}(\text{Et})_2)\text{AuPPh}_3)$  möglich.

Schließlich erfolgte mit  $\text{LiNMe}_2$  als Nucleophil bei analoger Verfahrensweise nicht unerwartet keine Produktbildung mehr, was die mangelnde sterische Abschirmung des Stickstoffs gegenüber einem Protonenangriff unterstreicht.

Aus diesen Experimenten mit den genannten Lithiumamiden ist zu folgern, daß  $\text{R}$  ein sperriger Rest sein muß, um eine Acylanionenbildung zu beobachten. Außerdem ist die Abschirmung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom zur Verhinderung des Zerfalls essentiell.

**Molekülstruktur von  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2)\text{AuPPh}_3)$** 

Die Titelverbindung kristallisierte in Form gelber Kristalle aus  $\text{CDCl}_3$  / *n*-Pentan bei Raumtemperatur nach der Dampfdruckausgleichsmethode. Die monokline Elementarzelle der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$  mit den Gitterparametern  $a = 14.561(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.231(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.678(9) \text{ \AA}$  und  $\beta = 101.54(2)^\circ$  beinhaltet  $Z = 4$  Formeleinheiten. Die Temperatur der Messung betrug  $193(2) \text{ K}$ . Tabelle 5 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel wieder.

Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]		Bindungswinkel [ $^\circ$ ]	
Re2-O8	2.184(6) [2.176(7)]	C6-Re2-O8	174.9(3) [175.4(4)]
O8-C8	1.236(11) [1.229(11)]	Re2-O8-C8	133.4(6) [131.1(7)]
C8-Au1	2.103(10) [2.047(11)]	O8-C8-Au1	120.2(7) [123.4(8)]
Au1-P3	2.306(3) [2.301(3)]	C8-Au1-P3	176.0(3) [178.6(3)]
Re1-Re2 (n.b.)	[3.974(1)] [3.932(1)]	Au1-C8-N1	119.9(7) [120.5(81)]
N1-C8	1.354(11)		

Tabelle 5: Bindungslängen und -winkel von  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2)\text{AuPPh}_3)$   
(in eckigen Klammern  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{Bu})\text{AuPPh}_3)$ )

Zentrales Fragment der Verbindung ist ein alternierend aus zwei Re und zwei P-Atomen aufgebauter planarer Vierring. Der Re-Re-Abstand beträgt  $3.923(1) \text{ \AA}$  und liegt damit im nichtbindenden Bereich. Beide Re-Atome sind von einer verzerrt oktaedrischen Ligandensphäre umgeben: Re2 von vier CO- und zwei Phosphidoliganden und Re1 von drei CO-, zwei Phosphido- und einem über den Sauerstoff gebundenen Acylamidliganden. Der Au(I)-acylamidkomplex ist über dieses Sauerstoffatom axial an Re1 gebunden. Ein Vergleich der wichtigsten Bindungsparameter des Au(I)-Acylliganden mit denen von  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{Bu})\text{AuPPh}_3)$  zeigt (Tabelle 5), daß keine der Bindungslängen signifikant verändert ist, so daß festzustellen bleibt, daß der elektronische Einfluß des Isopropylamins anhand dieser Daten nicht zu erkennen ist.

Die N1-C8-Bindung ist mit  $1.354(11) \text{ \AA}$  deutlich kürzer als eine N-C-Einfachbindung, die ca.  $1.47 \text{ \AA}$  beträgt [81]. Eine C=N-Bindung liegt im Bereich von  $1.27 \text{ \AA}$  [82]. Somit liegt die N1-C8-Bindung genau dazwischen, was zweifelsfrei für ein delokalisiertes  $\pi$ -System über die OCN-Verknüpfung spricht.

### 1.2.3 Modifizierung des Restes R

Da die Phenylprotonen der Phosphidobrücken sterisch recht anspruchsvoll sind, wurde als Vergleichssystem  $\text{Re}_2(\mu\text{-PEt}_2)_2(\text{CO})_8$  mit den deutlich kleineren Ethylgruppen am Brückenphosphor gewählt.

Der Angriff von einem Äquivalent PhLi bei tiefen Temperaturen findet auch hier selektiv an einem axialen CO-Liganden statt [70]. Das resultierende Anion  $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-PEt}_2)_2(\text{CO})_7(\text{C}(\text{Ph})\text{O})]$  wurde im Hochvakuum von Lösemittel befreit und bei  $-20^\circ\text{C}$  mit einer  $\text{CHCl}_3$ -Lösung von  $\text{ClAuP}(o\text{-tolyl})_3$  umgesetzt. Nach dickschichtchromatographischer Trennung der Komponenten der Reaktionslösung wurde das erwünschte Produkt  $\text{Re}_2(\mu\text{-PEt}_2)(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{Ph})\text{AuP}(o\text{-tolyl}))$  in 68 % Ausbeute erhalten und anhand der spektroskopischen Daten einwandfrei identifiziert.

Beim Versuch, die Verbindung zu kristallisieren, trat teilweise Zersetzung ein. Es konnte ein orangefarbener Einkristall isoliert werden, der mit Hilfe einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden konnte. Dabei handelt es sich um das Abbauprodukt  $\text{Re}_2(\mu\text{-PEt}_2)(\mu\text{-C}(\text{Ph})\text{O})(\text{CO})_7(\text{ax-PEt}_2\text{AuP}(o\text{-tolyl})_3)$  (Abbildung 7).

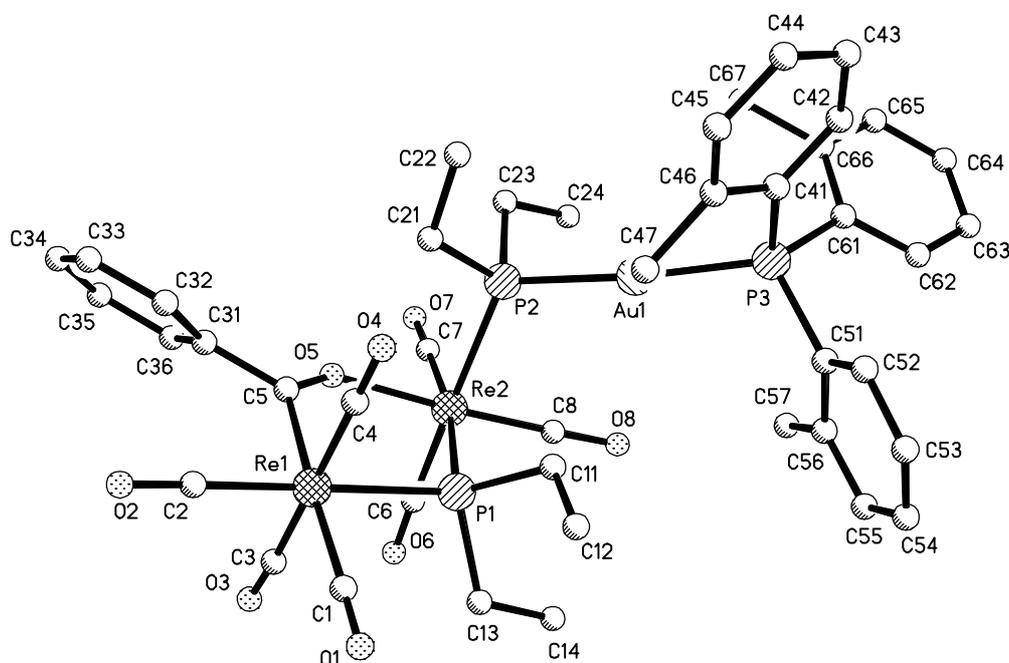


Abbildung 7: Festkörperstruktur von  $\text{Re}_2(\mu\text{-PEt}_2)(\mu\text{-C}(\text{Ph})\text{O})(\text{CO})_7(\text{ax-PEt}_2\text{AuP}(o\text{-tolyl})_3)$

Die bisher isolierten Gold(I)-Acylverbindungen werden scheinbar durch räumliche Abschirmung der Phosphidobrücken stabilisiert. Diese fällt bei Diethylphosphido- im Vergleich zu Diphenylphosphido-Brückenliganden deutlich geringer aus, woraus eine geringere Stabilität von  $\text{Re}_2(\mu\text{-PEt}_2)(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{Ph})\text{AuP}(\textit{o}\text{-tolyl})_3)$  resultiert.

Die Zerfallsneigung rührt offenbar daher, daß die Koordination des Goldacylkomplexes über das Sauerstoffatom am Rhenium kinetisch labil ist, so daß dieser leicht durch starke Nucleophile verdrängt werden kann. Der freie Gold(I)-Acylkomplex ist nachweislich nicht stabil und zersetzt sich schnell. In diesem Fall konnte jedoch das oben beschriebene Abbauprodukt isoliert werden, da die Ethylgruppen an der Phosphidobrücke räumlich eine Insertion der elektrophilen  $\text{AuPPh}_3^+$ -Einheit in einem konzertiertem Mechanismus in die elektronenreiche Re-P-Bindung erlauben (Abbildung 8).

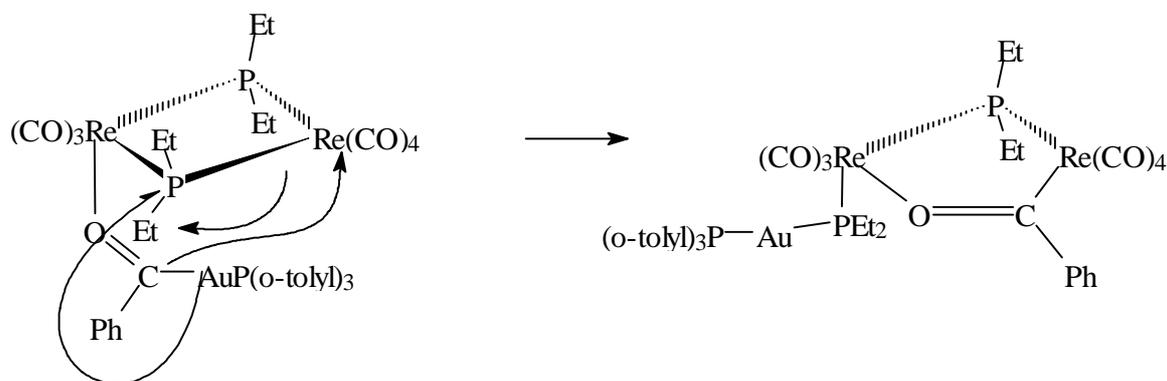


Abbildung 8: Möglicher Zerfallsweg der Gold(I)-acylverbindungen

### Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\mu\text{-PEt}_2)(\mu\text{-C}(\text{Ph})\text{O})(\text{CO})_7(\text{ax-PEt}_2\text{AuP}(\textit{o}\text{-tolyl})_3)$

Die Titelverbindung kristallisierte als orangefarbener Einkristall aus  $\text{CHCl}_3/n\text{-Pentan}$  nach der Dampfdruckausgleichsmethode bei Raumtemperatur. Die monokline Elementarzelle der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\textit{c}$  mit den Gitterparametern  $a = 9.698(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.334(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 28.706(9) \text{ \AA}$  und  $\beta = 90.21(3)^\circ$  beinhaltet  $Z = 4$  Formeleinheiten. Die Temperatur der Messung betrug  $293(2) \text{ K}$ . In Tabelle 6 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel wiedergegeben.

Zentrales Fragment der Verbindung ist ein alternierend aus zwei Re-Atomen, einem P-Atom und einer Acylbrücke aufgebauter planarer Vierring. Das Re2-Atom hat in axialer Position einen Diethyl-Phosphanliganden, der mit einem  $\text{AuPPh}_3$ -Rest verknüpft ist. Der Re-Re-Abstand beträgt  $4.067(1) \text{ \AA}$  und liegt im nichtbindenden Bereich, wie es die 18-Elektronen-Regel vorgibt. Er ist gegenüber  $\text{Re}_2(\mu\text{-PEt}_2)_2(\text{CO})_7(\text{C}(\text{Ph})\text{OEt})$  [ $\text{Re-Re: } 3.962(2)$ ] deutlich

aufgeweitet. Diese Aufweitung wird auf den größeren Bißwinkel der Acylbrücke zurückgeführt.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Re1-Re2 (n.b.)	4.067(1)	C6-Re2-P2	178.6(3)
Re1-P1	2.522(3)	P2-Au1-P3	175.19(10)
Re2-P1	2.471(3)	Re2-P1-Re1	109.07(11)
Re1-C5	2.209(1)	P1-Re1-C5	84.9(3)
Re2-O5	2.142(7)	P1-Re2-O5	83.8(2)
Re2-P2	2.512(3)	Re1-C5-O5	124.7(8)
P2-Au1	2.321(3)	Re2-C5-O5	136.4(7)

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel

## 2 Experimente zur Gewinnung freier Gold(I)-Acylkomplexe

Die Analyse der spektroskopischen und röntgenographischen Daten wurde als Basis für ein zielgerichtetes Vorgehen zur Abspaltung der Gold(I)-Acylverbindungen genommen. Einen ersten Hinweis auf die inhärente Labilität des Liganden lieferte o.g. Verbindung  $\text{Re}_2(\mu\text{-PEt}_2)(\mu\text{-C(Ph)O})(\text{CO})_7(\text{ax-PEt}_2\text{AuP}(o\text{-tolyl})_3)$ . Als Hindernisse für die beabsichtigte Freisetzung des Gold(I)-acylkomplexes kommen in Frage:

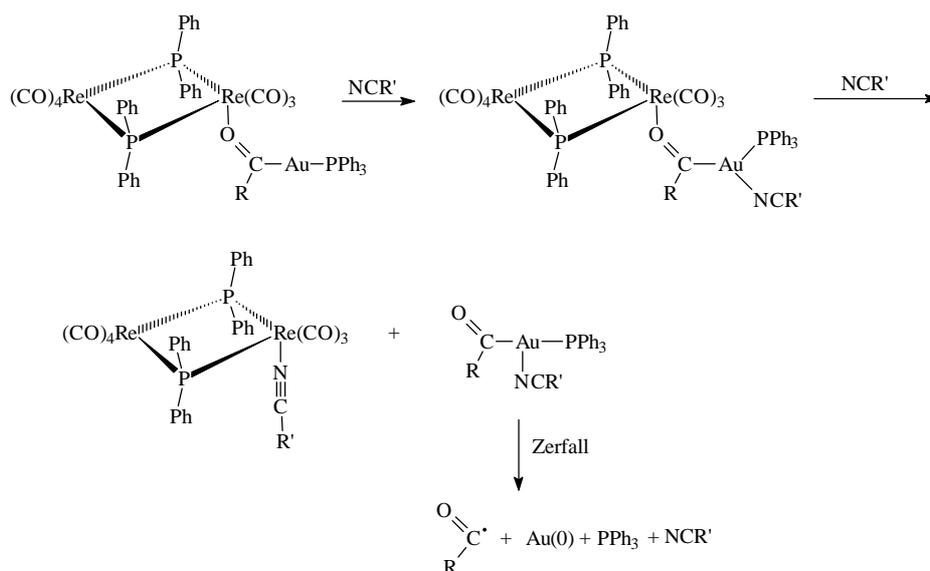
- Durch die sterische Raumauffüllung des Acylliganden am Re-Atom wird ein assoziativer Ligandenaustausch erschwert,
- desweiteren steht das Gold(I)-atom im Gold(I)-Acylliganden mit der Koordinationszahl zwei bezüglich der Lewisäureeigenschaften im Wettbewerb mit dem benachbarten Re-Atom und
- die Spaltung der relativ schwachen Au-C-Bindung durch Reagenzien mit Reduktionsvermögen [Au(I) nach Au(0)].

### 2.1 Ergebnisse

Die Verwendung von Kohlenmonoxid zum Erreichen einer Abspaltung des neutralen Au(I)-acylliganden lag nahe, da im Falle einer Abspaltung die dadurch frei werdende Koordinationsstelle mit CO abgesättigt werden könnte und sich so, neben dem freien Goldacylkomplex, das Edukt  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_8$  zurückbilden würde. Als problematisch

könnten sich jedoch die reduktiven Eigenschaften dieses Reagenz erweisen, die einen Zerfall des Liganden unter Bildung von Au(0) zur Folge hätten.

Zur Absicherung dieser Überlegung wurde  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{Ph})\text{AuPPh}_3)$  in THF-Lösung mit 1 bar CO-Druck bei Raumtemperatur umgesetzt. Es entstand gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-Reaktionskontrolle  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_8$  ( $\delta = -152$  ppm) und es schied sich ein Goldspiegel ab. Aufgrund dieser Reaktionskontrolle verlief diese Zerfallsreaktion nicht total selektiv, weil geringe Stoffmengen von Zerfallsprodukt mit einer chemischen Verschiebung von 40 ppm vorlagen. Zur Vermeidung des beobachteten Reaktionsablaufes [vgl. Hypothese c) unter 2] wurde ein Ligand mit geringerer Neigung zur Koordination mit Au(I)-Zentralatomen in Komplexen als zweckmäßig erachtet. Die Wahl fiel auf die beiden Nitrile NCMe und NCCMe<sub>3</sub>, welche jeweils mit  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{Ph})\text{AuPPh}_3)$  im Lösemittelgemisch Nitril/  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur innerhalb von 12 h umgesetzt wurden. Die Daten der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Reaktionskontrolle bewiesen jeweils die Entstehung von  $\text{ax-Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{Nitril})$  ( $\delta = -140.5$  ppm), während an der Glaswand ein bläulicher Gold-Metallspiegel zu erkennen war. Im Vergleich zu Kohlenmonoxid haben die beiden Nitrile bekanntlich sowohl gegenüber den Re-Atomen als auch dem Au-Atom schwächere Koordinationseigenschaften. Außerdem besitzen Nitrile kein Reduktionsvermögen gegenüber den zugehörigen Oxidationszahlen dieser beiden Metallsorten. Demzufolge wird vorgeschlagen, daß CO und Nitrile als bevorzugtes Lewisäurezentrum das Au(I)-Zentralatom wahrnehmen. Nach der dortigen Aufstockung der Koordinationszahl auf drei wird die Re-O-Bindung wegen der alternativen Absättigungsmöglichkeit aufgehoben und der Zerfallsverlauf im zwischenzeitlich vorhandenen  $\text{PhC}(\text{O})\text{AuPPh}_3\text{L}$  (L = CO, Nitril) zum Gold(0) vollzieht sich (Abbildung 9). EPR-Spektren zur Stützung dieser vermutlich mit der homolytischen Spaltung der Au-C-Bindung beginnenden Spaltung wurden bisher nicht unternommen.


 Abbildung 9: Reaktion von  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{Ph})\text{AuPPh}_3)$  mit Nitrilen

Nach Maßgabe der bisherigen Beobachtungen erschienen Umsetzungen zwischen  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{R}')\text{AuPR}''_3)$  und tertiären Phosphanen  $\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \text{organischer Rest}$ ) nahelegend, um das Koordinationsverhalten des Gold-atoms im Acylliganden zu charakterisieren. Dazu erfolgte die Umsetzung des in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung vorliegenden Komplexes mit einem Überschuß  $\text{PPh}_3$  bei Raumtemperatur. Entsprechend der vorangegangenen Überlegungen koordinierte  $\text{PPh}_3$  am Gold(I) Liganden gemäß der Entstehung von  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{Ph})\text{Au}(\text{PPh}_3)_n)$  ( $n = 1, 2, 3$ ). Die breiten NMR-Signale des Phosphans am Gold weisen auf eine Fluktuation zwischen der Koordinationszahl zwei und drei hin. Eine Tieftemperaturmessung bis 233 K des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums brachte keine Aufspaltung der Signale.

Als nächstes wurde  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{Ph})\text{AuP}(i\text{-prop})_3)$  mit einem Äquivalent  $\text{P}(i\text{-prop})_3$  umgesetzt, da dieses Phosphan ein besseres Nucleophil als  $\text{PPh}_3$  ist. Nach einem Tag Reaktionsdauer waren im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur noch Signale von  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{Ph})\text{Au}(\text{P}(i\text{-prop})_3)_2)$  zu beobachten (Abbildung 10). Diese Substanz konnte anhand ihrer spektroskopischen Daten einwandfrei identifiziert werden. Ein Substitutionsprodukt  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7\text{PR}_3$  wurde in keiner Umsetzung beobachtet.

Diese Umsetzung ist ein weiterer Beweis dafür, daß zusätzliche Phosphanäquivalente am Gold koordinieren, aber nicht unmittelbar zu einer Abspaltung des Goldacylkomplexes führen. Bisher wurden keine Reaktionsbedingungen gefunden, die zu der gewünschten Freisetzung des Gold(I)-Acylliganden führten.

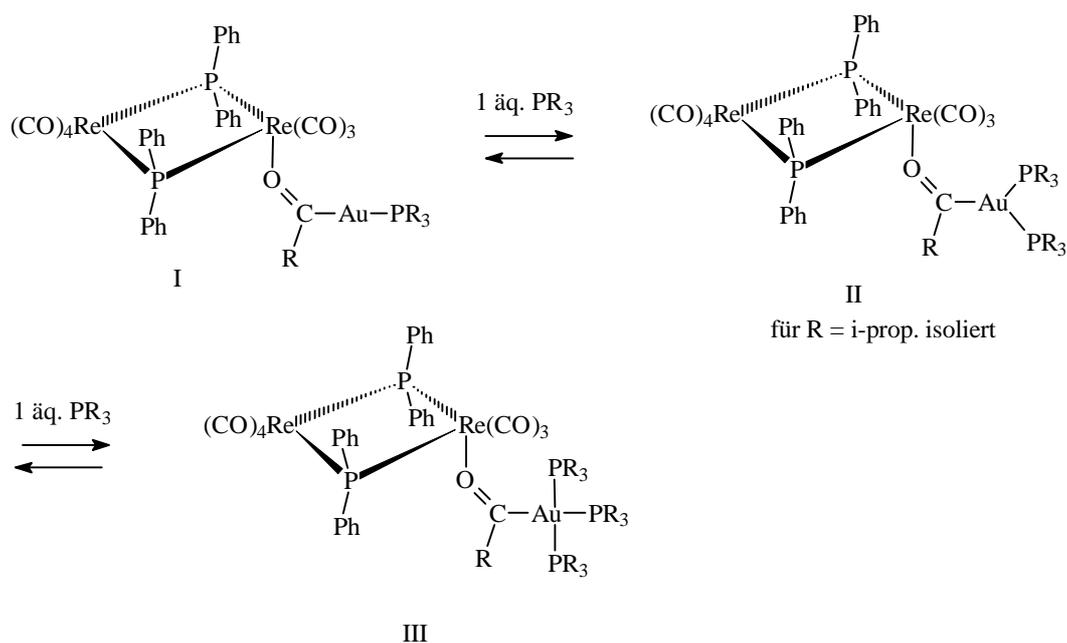


Abbildung 10: Reaktion von  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{Ph})\text{AuPR}_3)$  mit  $\text{PR}_3$

Wird allerdings als weitere Goldverbindung  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{Ph})\text{AuPPh}_3)$  mit einem Überschuß des deutlich basischeren Phosphans  $\text{P}(i\text{-prop})_3$  umgesetzt, so verdrängt schließlich dieses Phosphan das  $\text{PPh}_3$  am Gold, um nachfolgend in 1 bis 3 facher Anzahl zu koordinieren.

## 2.2 Zum Kenntnisstand von Gold(I)-Acylkomplexen

Nachweislich unterbleibt eine Übertragung der elektronischen Effekte über Gold auf die instabile Acylgruppe  $\text{R}'\text{CO}$  am Gold(I)-Atom, so daß über eine intensivere Variation der Zweielektronendonoriganden  $\text{PR}''_3$  eine angestrebte Stabilisierung zukünftig wenig zweckmäßig ist. Demgegenüber findet über  $\text{R}'$  diese Übertragung statt, so daß freie Gold(I)-Acylkomplexe möglicherweise gemäß Vorschlag in Abbildung 11 unter Zuhilfenahme eines Chelateffektes zugänglich werden. Ein schwieriges Problem bei diesem Reaktionsvorschlag dürfte die Synthese des Lithiumalkyls  $\text{Li}(\text{CR}_2)_3\text{PR}_2$  sein. Nach meinem Dafürhalten muß dadurch insbesondere ein wohl leichter HOMO (2 n-Elektronenpaare am Carbonylsauerstoff)-LUMO ( $\pi$  - Akzeptororbital am Gold(I)-Atom) Elektronentransfer, der für die Goldmetallentstehung und damit den Zerfall solcher freier Au(I)-Acylkomplexe verantwortlich ist, blockiert werden.

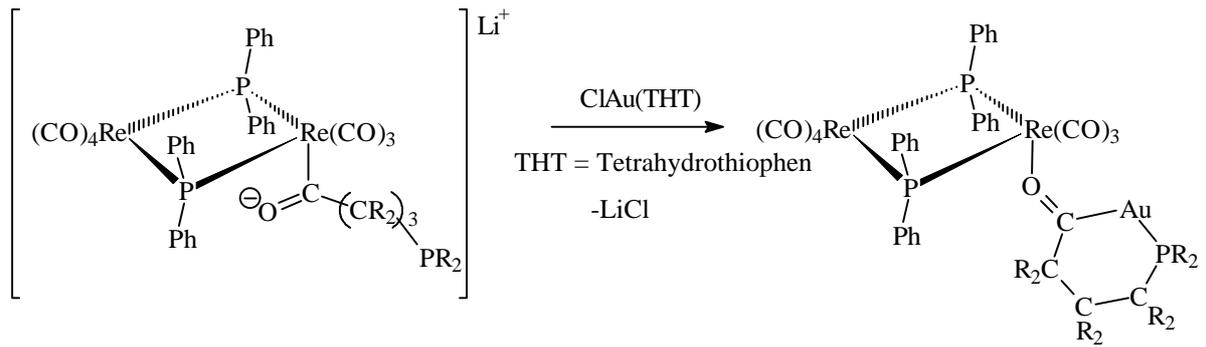


Abbildung 11: Vorschlag zur Stabilisierung der Au(I)-Acylkomplexe

### 3 Methoden zum systematischen Aufbau von verbrückten heteronuklearen Metallatetrahedranen

Die nachfolgende Behandlung des umfangreichen Materials orientiert sich vornehmlich an der Zahl der verwendeten Metallsorten, der Symmetrie des Metallcores und der Art der Brückenatome, wobei als Edukte Dirhenium-, Dimangan,- und Mangan-Rhenium-Carbonylderivate herangezogen wurden. Prinzipiell werden zur Erweiterung solcher Diübergangsmetallkomplexe solche funktionalisierten Basiseinheiten geschaffen, die eine selektive Aggregation in Komplexfragmenten zu höheren Metallzahlen mit  $M_3$ ,  $M_4$  und  $M_5$  ermöglichen. Dabei bilden früher erarbeitete Reaktionsschritte eine Grundlage. Sie werden in der vorliegenden Arbeit in neue Syntheseverfahren einbezogen und durch neue Reaktionsschritte und Synthesemethoden ergänzt.

#### 3.1 Metallatetrahedrane mit zwei Phosphidobrücken vom Typ $M_2(M^1PR_3)(M^2PR_3)(\mu-PR^a_2)(\mu-PR^b_2)(CO)_6$ ( $M = Mn, Re$ ; $M^1, M^2 = Au, Ag$ ; $R = Ph, Et$ ; $R^a, R^b = Cy, Ph, Et$ )

Bisher wurden im Arbeitskreis Haupt ausgehend von Zweikernkomplexen des Typs  $Re_2(\mu-H)(\mu-PCy_2)(CO)_8$  vierkernige Heterometallcluster mit einer Phosphidobrücke und einer zweiten Dreielektronendonorbücke wie z.B.  $\mu-OC(R)O$ ,  $\mu-C(R)O$ ,  $\mu-X$  [39-43, 45, 46] dargestellt. Ein vierkerniges Metallatetrahedran, daß durch zwei Phosphido-Liganden verbrückt ist, konnte bisher nicht synthetisiert werden. Nun wurde ein Weg zur gezielten Darstellung solcher Systeme gesucht.

Diese neuen, doppelt-phosphidoverbrückten Cluster haben im Vergleich zu den bisher synthetisierten Metallatetrahedranen viele strukturell begründete Vorteile. Es ist zu erwarten, daß dieser Clustertyp im Vergleich zu solchen des Typs  $Re_2(M^1PPh_3)(M^2PPh_3)(\mu-PCy_2)(CO)_7X$  ( $M^1, M^2 = Cu, Ag, Au$ ;  $X = Cl, Br, I, OC(R)O, CPh$ ) aufgrund der doppelten Verklammerung deutlich stabiler ist. Weiterhin ist bei diesem Clustertyp ein fluktuierendes Verhalten, wie es z.B. bei Metallatetrahedranen des Typs  $Re_2(AuPCy_3)_2(\mu-PMen_2)(\mu-C(Bu)O)(CO)_6$  [43] aufgrund der unsymmetrischen Acylbrücke auftritt, ausgeschlossen. Schließlich erlaubt das neue System die einfache Darstellung isomerenreiner Metallatetrahedrane mit drei verschiedenen Metallatomen wie z.B.  $Re_2(M^1PPh_3)(M^2PPh_3)(\mu-PPh_2)_2(CO)_6$ . Bei anderen Systemen mit zwei verschiedenen 3-Elektronendonorbücken wie

$\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(R)O})(\text{CO})_6$  ist dies nicht möglich, da sich Konstitutionsisomere bilden ( $\text{M}^1$  gegenüber  $\mu\text{-PR}_2$  und  $\text{M}^2$  gegenüber  $\mu\text{-C(R)O}$  und umgekehrt), deren Gemisch sich als untrennbar erwiesen hat [83].

Aus diesen Gründen erschien es äußerst wünschenswert, einen gezielten Syntheseweg zur Darstellung doppelt phosphidoverbrückter Metallatetrahedrane zu finden. Die folgenden Kapitel beschreiben die erfolgreiche Durchführung dieses Vorhabens.

### 3.1.1 $\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PR}_3)(\text{M}^2\text{PR}_3)(\mu\text{-PR}^a_2)(\mu\text{-PR}^b_2)(\text{CO})_6$ ( $\text{M}^1, \text{M}^2 = \text{Au, Ag}$ ; $\text{R} = \text{Ph, Et}$ ; $\text{R}^a, \text{R}^b = \text{Cy, Ph, Et}$ )

Synthesekonzept: Um die gewünschten Titelverbindungen des Typs  $\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PR}_3)(\text{M}^2\text{PR}_3)(\mu\text{-PR}^a_2)(\mu\text{-PR}^b_2)(\text{CO})_6$  ( $\text{M}^1, \text{M}^2 = \text{Au, Ag}$ ;  $\text{R} = \text{Ph, Et}$ ;  $\text{R}^a, \text{R}^b = \text{Cy, Ph, Et}$ ) gezielt zu erhalten, wurde retrosynthetisch der folgende Plan entwickelt.

Die Bildung der vierkernigen Produkte sollte über eine Zwischenstufe verlaufen, die zweifach verbrückt und zugleich negativ geladen ist, damit eine Kondensation mit  $\text{ClM}^1\text{PR}_3$  ( $\text{M}^1 = \text{Ag, Au}$ ;  $\text{R} = \text{organischer Rest}$ ) (Abbildung 12) möglich ist.

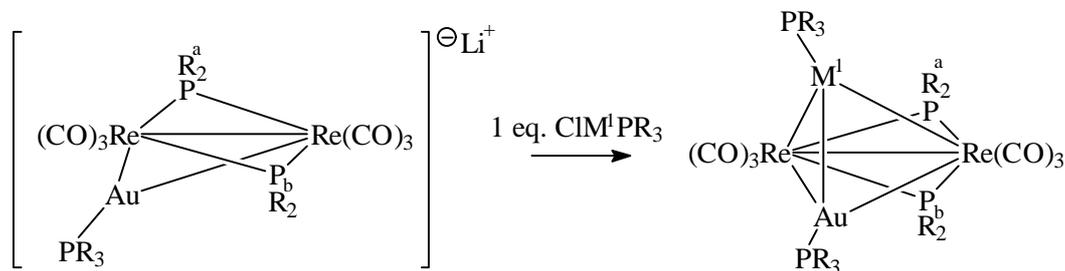


Abbildung 12: Endstufe der geplanten Synthese

Bekannt war, daß  $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{phthalimid})]$ , ein endständig, axial substituierter  $\text{Re}_2\text{Au}$ -Dreiring, unter Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe unter Abspaltung von CO und Brückenschlag des Phthalimid-Liganden zu  $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-phthalimid})(\text{CO})_6]$  [43] reagiert. In analoger Weise sollte eine anionische Vorstufe, mit einem Phosphid als axialem Liganden  $\{\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)(\mu\text{-PR}^a_2)(\text{CO})_7\text{PR}^b_2]\}$  reagieren (Abbildung 13).

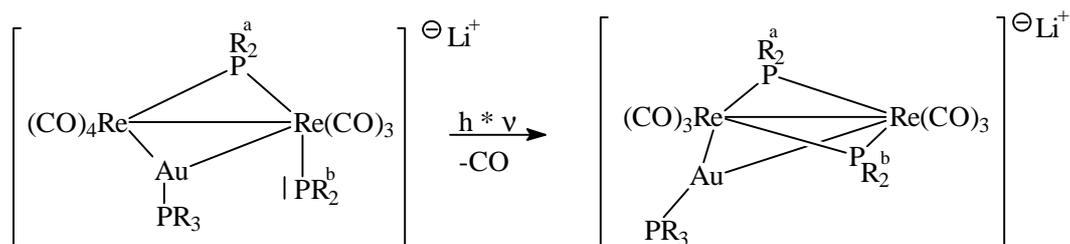


Abbildung 13: Photochemische Reaktion eines dreikernigen, axial substituierten Precursorkomplexes

Eine solche anionische Vorstufe des Typs  $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-PR}^a_2)(\mu\text{-AuPR}_3)(\text{CO})_7\text{PR}^b_2]$  ließe sich durch Reaktion der protonierten Stufe  $\text{Re}_2(\mu\text{-PR}^a_2)(\mu\text{-AuPR}_3)(\text{CO})_7\text{HPR}^b_2$  mit einem Äquivalent DBU synthetisieren (Abbildung 14):

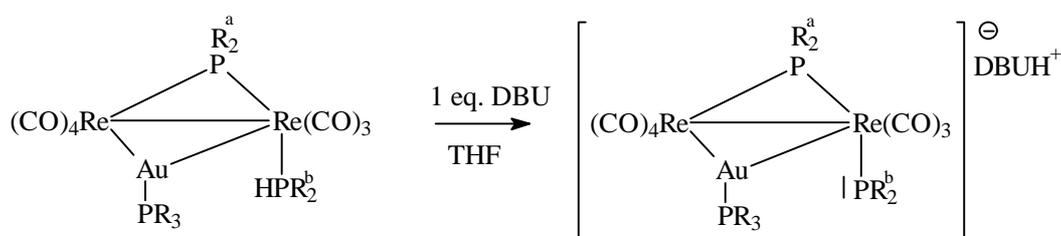


Abbildung 14: Deprotonierung eines funktionalisierten  $\text{Re}_2\text{Au}$ -Clusterkomplexes

Frühere Ergebnisse [84] zeigen außerdem, daß bei der Umsetzung von  $\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-H})(\text{CO})_8$  mit 1 Äquivalent  $\text{RLi}$  und nachfolgender Zugabe von  $\text{ClAuPPh}_3$  die Zwischenstufe  $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$  (Abbildung 15) entsteht.

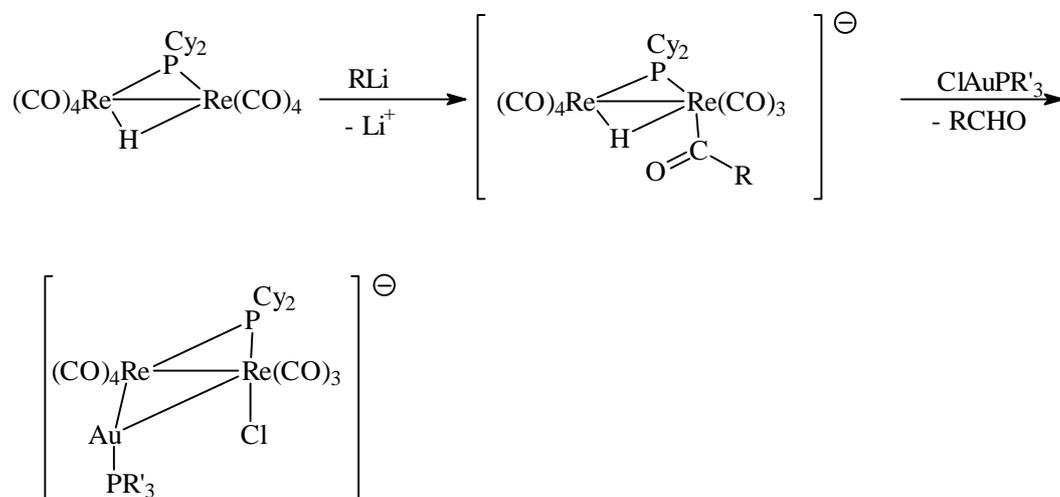


Abbildung 15: Reaktion zu einem Cl-substituierten Li-Salz  $\text{Li}[\text{Re}_2\text{AuPR}_3(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$

Weiterhin ist bekannt, daß diese Precursorkomplexe mit substituiertem Chloroliganden mit einem Äquivalent  $\text{PPh}_3$  zu dem neutralen, äquatorial substituierten Clusterdreiring  $\text{Re}_2\text{AuPPh}_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{PPh}_3$  in 95 % Ausbeute abreagiert [44].

In Abwandlung dieser Reaktion sollte durch Zugabe eines sekundären Phosphans zur Vorstufe das gewünschte Produkt  $\text{Re}_2(\mu\text{-PR}^a_2)(\mu\text{-AuPR}_3)(\text{CO})_7\text{HPR}^b_2$  entstehen (Abbildung 16).

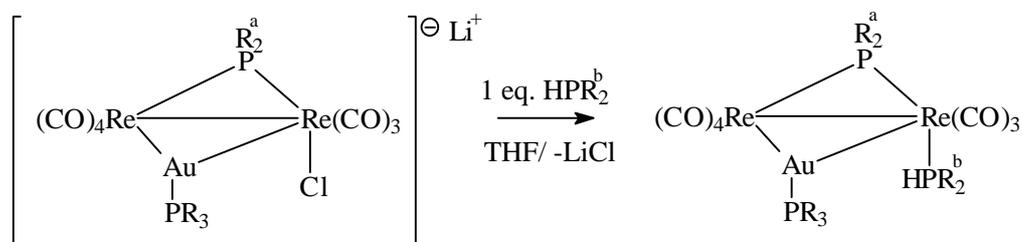


Abbildung 16: Stereoselektive Ligandensubstitution von  $\text{Re}_2\text{Au}$ -Clusterkomplexen

Als Triebkraft der bezeichneten Substitution ist hier sowohl die Bildung einer neutralen Substanz aus einer anionischen (Entropieterm), als auch das Ausfallen von unlöslichem  $\text{LiCl}$  zu nennen.

### 3.1.1.1 Darstellung der Precursorkomplexe vom Typ $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)(\mu\text{-PR}^a_2)(\text{CO})_7\text{HPR}^b_2$

Im ersten Umsetzungsversuch wurde  $\text{Re}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  in THF-Lösung mit einem Äquivalent  $\text{PhLi}$  bei  $-90^\circ\text{C}$  zum bekannten [84] Anion  $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{C}(\text{Ph})\text{O})]$  umgesetzt. Nach Auftauen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurde mittels Tropftrichter ein Äquivalent  $\text{ClAuPPh}_3$  in THF zugegeben. Das erwünschte Anion  $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$  wurde IR-spektroskopisch nachgewiesen. Zu dieser Lösung wurden 1.5 Äquivalente  $\text{HPPh}_2$  gegeben, wobei sich die gelbe Lösung durch Bildung von  $\text{LiCl}$  trübte. Die Reaktionslösung wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bis IR-spektroskopisch keine weitere Reaktion mehr zu erkennen war. Das Lösemittel wurde im Ölpumpenvakuum abdestilliert, der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und dickschichtchromatographisch getrennt. Es wurde eine gelbe Hauptfraktion isoliert. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der neuen Verbindung zeigt die für  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{HPPh}_2$  erwarteten Signale: ein Doppeldoublett bei  $-14.1$  ppm des endständigen Liganden  $\text{HPPh}_2$  ( $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 21 Hz mit der Phosphidobrücke und  $^3J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 9 Hz mit  $\text{PPh}_3$ ); bei 81.7 ppm ein Doppeldoublett des  $\text{PPh}_3$ -Liganden ( $^2J_{\text{PP}} = 13$  Hz und  $^2J_{\text{PP}} = 9$  Hz) und die

Phosphidobrücke bei 143 ppm mit dem erwarteten Doppeldoublett ( $^2J_{PP} = 21$  Hz und  $^3J_{PP} = 13$  Hz). Die kleine Kopplung des endständigen  $HPPh_2$  von 21 Hz mit der Phosphidobrücke ist ein Indiz für die axiale Stellung des Liganden, da bei äquatorialer Stellung des Liganden eine Kopplung von ca. 60 Hz zu erwarten ist [85]. Die axiale Stellung des Liganden ist aufgrund des kleinen  $HPPh_2$ -Kegelwinkels von  $128^\circ$  [78] auch zu erwarten.

Das IR-Spektrum der Substanz zeigt sechs  $\nu(CO)$ -Schwingungsbanden anstatt der für axial-substituierte  $Re_2Au$ -Dreiringe erwarteten sieben. Dies kann an einer zufälligen Entartung zweier derartiger Schwingungen liegen. Das Muster des Spektrums ist jedoch typisch für solche Verbindungen, wie ein Vergleich mit der Vorstufe  $Li[Re_2AuPPh_3(\mu-PCy_2)(CO)_7Cl]$  [85] zeigt. Die CO-Valenzschwingungsbanden in  $Re_2AuPPh_3(\mu-PCy_2)(CO)_7HPPh_2$  sind im Vergleich dazu aufgrund der Neutralität der Verbindung erwartungsgemäß zu höheren Wellenzahlen verschoben. Das gekoppelte  $^{31}P$ -NMR-Spektrum zeigt für den endständigen Phosphanliganden ein Doublett mit einer Kopplungskonstante von 344 Hz auf. Diese Konstante ist im  $^1H$ -NMR-Signal des Protons bei 5.8 ppm wiederzufinden.

Allerdings war diese Fraktion mit ca. 10 %  $Re_2(AuPPh_3)(\mu-PCy_2)(CO)_7(\ddot{a}q-PPh_3)$  [42] verunreinigt. Das Primärprodukt zersetzt sich teilweise auf der sauren Kieselgeloberfläche des Trennmittels, wobei  $PPh_3$  freigesetzt wird. Anschließend wird das sekundäre Phosphan am Rhenium durch  $PPh_3$  verdrängt so daß durch Umlagerung das stabilere äquatorial substituierte Produkt entsteht (Abbildung 17).

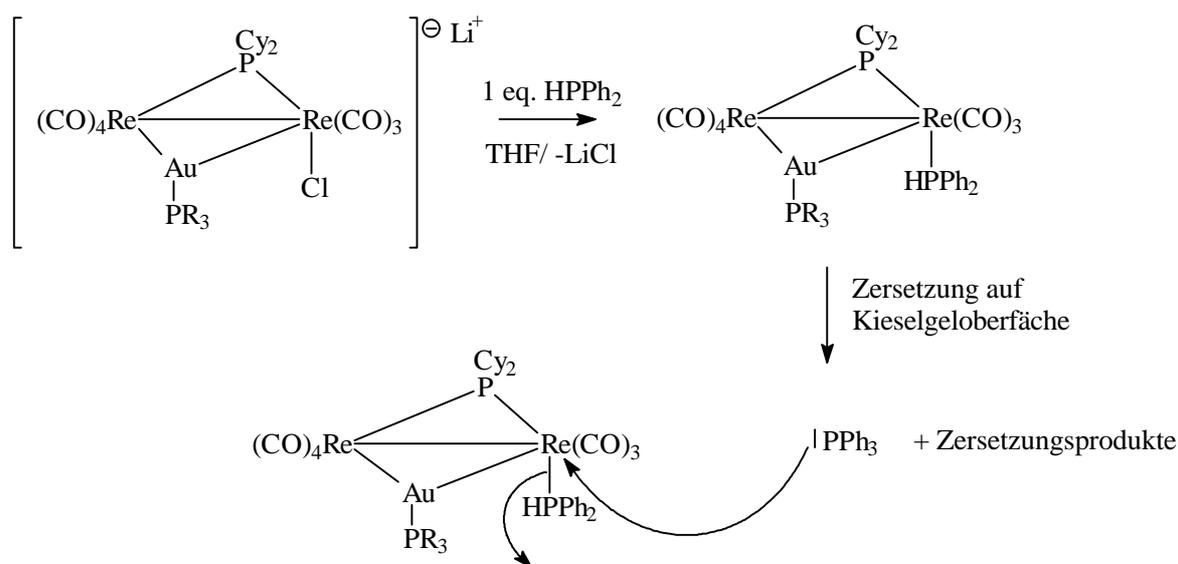


Abbildung 17: Skizze zur Bildung des Nebenproduktes  $Re_2AuPPh_3(\mu-PCy_2)(CO)_7PPh_3$

Die Beobachtung, daß PPh<sub>3</sub>-substituierte Produkte immer als äquatoriale Isomere vorliegen, bestätigt frühere Untersuchungen des Substitutionsverhaltens Hydrido-Phosphido-verbrückter Verbindungen. An substituierten Komplexen des Typs Re<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>PR<sub>3</sub> [45] ließ sich zeigen, daß das tertiäre Phosphan zunächst axial in den Dirheniumcluster eingebaut wird und sich dann auch für kurze Zeit in dieser kinetisch begünstigten Stelle befindet, bevor es zum thermodynamisch stabileren äquatorialen Isomer umlagert. Als Trigger liegt die van-der-Waal'sche Wechselwirkung zwischen den Substituenten des tertiären Phosphans und denen der Phosphidobrücke nahe. Demzufolge ist das mit einem Kegelwinkel von 145° [78] sterisch anspruchsvolle PPh<sub>3</sub> letztlich in der äquatorialen Position wiederzufinden, während HPPH<sub>2</sub> mit dem deutlich kleineren Kegelwinkel von 126° [78] die axiale Position bevorzugt.

Nachdem erkannt worden war, daß axial substituierte Re<sub>2</sub>Au-Dreiringe dann begünstigt sind, wenn die sterische Wechselwirkung des axialen Substituenten mit der Phosphidobrücke minimal ist, wurde das Edukt Re<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub> durch Re<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PPh<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub> ersetzt, da der sterische Anspruch der μ-PPh<sub>2</sub>-Gruppe deutlich geringer ist. Desweiteren mußte die Synthese insofern optimiert werden, daß die resultierenden Produkte Re<sub>2</sub>(AuPR<sub>3</sub>)(μ-PR<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>HPR<sub>2</sub> zur Vermeidung von Produktverlusten nicht chromatographiert werden. Da außerdem die Substitution des Chlorids gegen das Phosphan in Li[Re<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)(μ-PPh<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>Cl] in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bisher nicht vollständig verlief, (<sup>31</sup>P-NMR-Reaktionskontrolle) wurde ein Lösemittel gesucht, welches eine vollständige Umsetzung erlaubte. Es zeigte sich, daß Methanol dafür am besten geeignet war, weil in diesem Lösemittel das Produkt durch Fällung aus dem Gleichgewicht entfernt wurde.

So ergab sich bei der Umsetzung von Li[Re<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)(μ-PPh<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>Cl] mit einem Äquivalent HPPH<sub>2</sub> in MeOH-Lösung sofort nach der Phosphanzugabe eine gelbe Fällung. Nach 1 h Reaktionsdauer wurde die Fällung mit einem Büchnertrichter abgenutscht und im Hochvakuum getrocknet. Sie bestand aus reinem Re<sub>2</sub>AuPPh<sub>3</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>HPPH<sub>2</sub> (Ausbeute: 80%). Von dieser Verbindung konnten Einkristalle, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, gezüchtet werden. Weiterhin erwies sich, daß die jeweilige Wahl der Phosphidobrücke keinen Einfluß auf die axiale Stellung eines sekundären Phosphans hatte (μ-PCy<sub>2</sub> oder μ-PPh<sub>2</sub>). Die Darstellung wurde für folgende Produkte dieses Typs durchgeführt: Re<sub>2</sub>(AuPR<sub>3</sub>)(μ-PR<sup>a</sup>)(CO)<sub>7</sub>HPR<sup>b</sup> (R = Ph, Cy, Et; R<sup>a</sup> = Ph, Cy; R<sup>b</sup> = Ph, Cy, Et, *i*-Bu).

Weiterhin wurde diese Umsetzung auch mit primären Phosphanen wie beispielsweise H<sub>2</sub>PCy durchgeführt. Auch diese Phosphane sind erwartungsgemäß in der axialen Position wiederzufinden.

**Molekülstruktur von  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_7(\text{ax-HPPh}_2)$** 

Geeignete Einkristalle der Titelverbindung kristallisierten aus  $\text{CHCl}_3/n$ -Pentan nach der Dampfdruckausgleichsmethode. Die trikline Elementarzelle der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterparametern  $a = 8.941(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.908(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.071(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 83.97(1)^\circ$ ,  $\beta = 88.56(1)^\circ$  und  $\gamma = 76.03(1)^\circ$  enthält  $Z = 2$  Formeleinheiten. Die Temperatur der Messung betrug  $298(2) \text{ K}$ . Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Abbildung 18 zeigt den Molekülaufbau sowie die Bezeichnung der Atome.

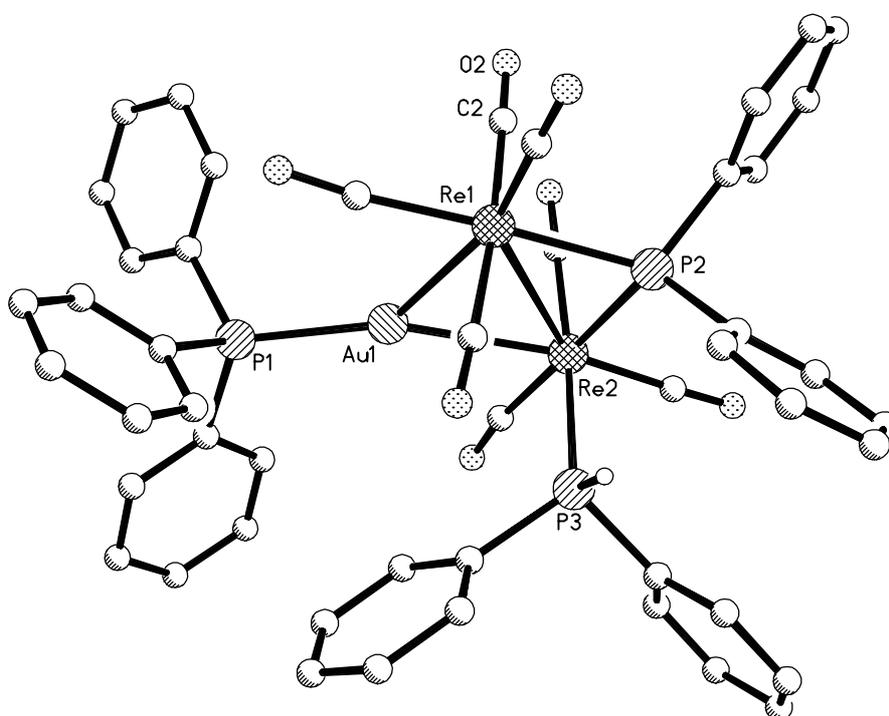


Abbildung 18: Festkörperstruktur von  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_7\text{HPPh}_2$

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Re1-Re2	3.2426(7)	Re1-P2-Re2	83.68(7)
Re1-Au1	2.8123(6)	Re1-Au1-Re2	71.088(17)
Re2-Au1	2.7652(6)	Re1-Re2-P3	89.74(6)
Au1-P1	2.329(2)	Au1-Re2-P3	91.51(6)
Re2-P2	2.429(2)	P2-Re2-P3	87.56(8)
Re2-P3	2.440(2)		

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel

Beide Re-Atome zeigen bei Vernachlässigung der Metall-Metall-Bindung eine verzerrt oktaedrische Ligandenumgebung; Re1 ist von vier CO-Liganden einem P- und einem Au-Ligandenatom koordiniert, während Re2 von drei CO, einem Au und zwei P-Liganden umgeben ist. Im Vergleich zur Verbindung  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_8$  [41] (wobei lediglich der endständige Phosphanligand durch ein CO ersetzt ist) lassen sich folgende Unterschiede feststellen: Der bindende Re-Re-Abstand ist mit 3.2426(7) Å signifikant länger als der der Vergleichsverbindung mit 3.225(2) Å. Eine solche Aufweitung des Re-Re-Abstandes ist auch in der Reihe  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_{8-n}(\text{PPh}_3)_n$  ( $n = 0, 1$ ) [86, 87] mit 3.165(1) Å ( $n=0$ ) nach 3.194(1) Å ( $n=1$ ) zu beobachten. Ein zusätzlicher Phosphanligand sorgt demnach für eine Aufweitung der Metall-Metall-Bindung. Das Goldatom der Titelverbindung liegt 4 pm über der Ebene Re-Re-P und ragt damit weniger weit aus der Ebene heraus als in der Vergleichsverbindung  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_8$  mit 18 pm. Die Aufweitung dürfte somit zum größten Teil auf elektronische Faktoren zurückzuführen sein. Daneben ist eine sterische Ursache ebenfalls nicht auszuschließen, weil in  $\text{Mn}_2\text{AuPPh}_3(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_8$  [88] das Goldatom bei deutlich kleinerem Metall-Metall-Abstand von 3.067(3) Å um 20.6 pm aus der Ebene herausgehoben ist. Ein Vergleich der Re-Au-Bindungslängen liefert keinen signifikanten Unterschied zwischen dem unsubstituierten Cluster und der Titelverbindung.

Eine unerwartete Ligandenaustauschreaktion zwischen sekundären und tertiären Phosphanen wurde bei analogen Umsetzungen der Edukte vom Typ  $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PR}^a_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$  ( $\text{R}^a = \text{Cy, Ph}$ ) beobachtet. Ist das zu dieser Verbindung zugegebene sekundäre Phosphan weniger basisch als das tertiäre Phosphan am Au-Atom, folgt eine selektive Verknüpfung des  $\text{HPR}^b_2$  am Re-Atom. In den nun folgenden Umsetzungen wurde dieser Grundsatz durchbrochen. So bei

der Umsetzung von stark basischen sekundären Phosphanen wie  $\text{HPCy}_2$ . Jetzt vollzog sich außerdem ein Ligandenaustausch am Gold(I)-Atom.

Im einzelnen wurden bei analogen Verfahrensbedingungen die Edukte vom Typ  $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PR}^a_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$  ( $\text{R}^a = \text{Cy, Ph}$ ) mit  $\text{HPCy}_2$  ( $\text{R}^a = \text{Cy, Ph}$ ) bzw.  $\text{HP}(i\text{-Bu})_2$  ( $\text{R}^a = \text{Ph}$ ) zu folgenden Produkten vom Typ  $\text{Re}_2(\mu\text{-PR}^a_2)(\text{AuP}(\text{HR}^b)_2)(\text{CO})_7\text{HPR}^b_2$  ( $\text{R}^b = \text{Cy, } i\text{-Bu, R}^a = \text{Ph, Cy}$ ) (Abbildung 19) umgesetzt.

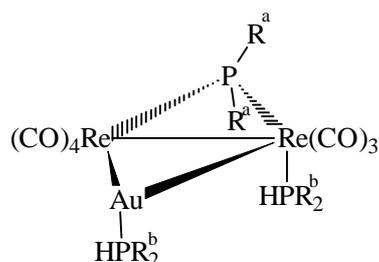


Abbildung 19: Neuer Produkttyp mit sekundärem Phosphan am Gold

Verbindungen mit sekundärem Phosphan am Gold sind bereits literaturbekannt [89]. Diese Reaktion war, wie Reaktionsbeispiele in Abbildung 20 zeigen, abhängig von den Resten  $\text{R}^a$  an der Phosphidobrücke.

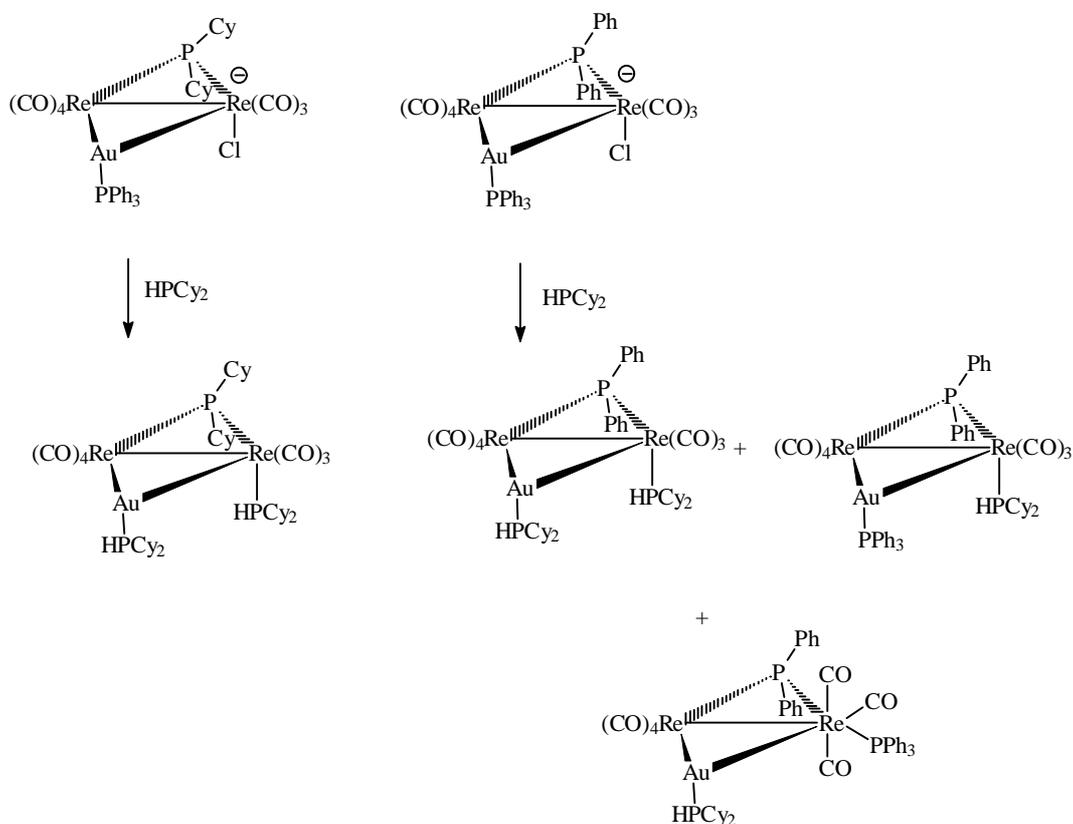


Abbildung 20: Skizze der Reaktionen von  $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PR}^a_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$  mit  $\text{HPCy}_2$

Mit einer Cyclohexyl-Phosphidobücke und  $\text{ClAuPPh}_3$  entstand bei Zugabe von  $\text{HPCy}_2$  das Produkt mit  $\text{HPCy}_2$  am Gold und axialem  $\text{HPCy}_2$ -Liganden am Rhenium, während mit dieser Brücke und  $\text{ClAuPCy}_3$  unter gleichen Reaktionsbedingungen selektiv ein axial substituierter  $\text{Re}_2\text{Au}$ -Dreiring mit  $\text{PCy}_3$  am Goldatom entstand. Mit dem  $\mu\text{-PPh}_2$ -Edukt und  $\text{ClAuPPh}_3$  lagen beide erwarteten Produkte und weiterhin ein neues Produkt mit sekundärem Phosphan am Gold und äquatorialem  $\text{PPh}_3$  am Rheniumatom vor. Um diese Nebenprodukte zu unterdrücken, war die Koordination von  $\text{PCy}_3$  am Gold(I)-Atom erfolgreich.

Zur Charakterisierung solcher Ligandensubstitutionsprodukte wurde auch anhand eines Kristallisationsversuches ein Einkristall von  $\text{Re}_2(\text{Au}(\text{HP}(i\text{-Bu})_2))(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_7\text{PPh}_3$  gewonnen. Leider handelt es sich um ein Zersetzungsprodukt.

### Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\text{Au}(\text{HP}(i\text{-Bu})_2))(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_7\text{PPh}_3$

Die Titelverbindung kristallisierte in gelben Einkristallen aus  $\text{CHCl}_3/n\text{-Pentan}$  nach der Dampfdruckausgleichsmethode. Die trikline Elementarzelle der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit den Gitterparametern  $a = 11.948(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.375(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.852(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 81.95(1)^\circ$ ,  $\beta = 88.86(1)^\circ$  und  $\gamma = 61.72(1)^\circ$  enthält  $Z = 2$  Formeleinheiten. Die Temperatur der Messung betrug  $293(2) \text{ K}$ . Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 8 zusammengestellt; Abbildung 21 zeigt den Molekülaufbau sowie die Bezeichnung der Atome.

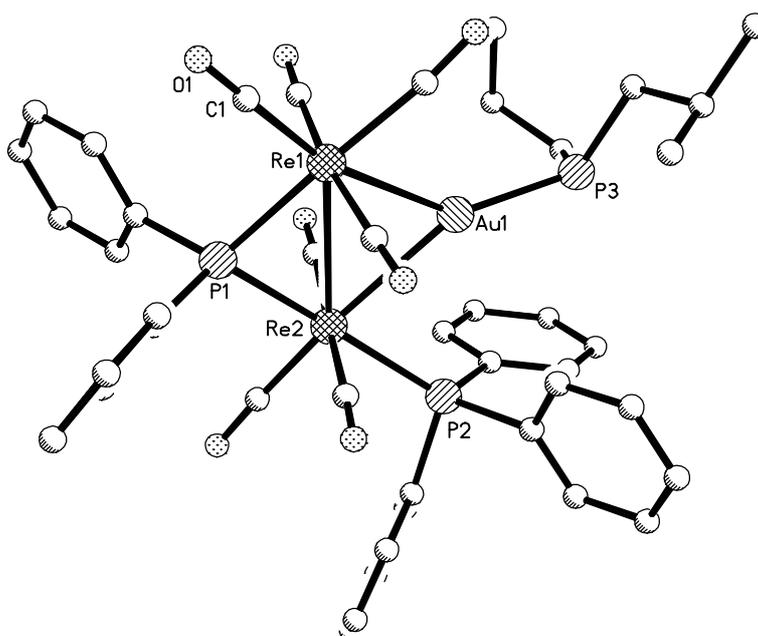


Abbildung 21: Festkörperstruktur von  $\text{Re}_2(\text{Au}(\text{HP}(i\text{-Bu})_2))(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_7\text{PPh}_3$

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Re1-Re2	3.2694(12)	Re1-P1-Re2	85.5(2)
Re1-Au1	2.8014(12)	Re1-Au1-Re2	71.55(3)
Re2-Au1	2.7910(11)	P1-Re2-P2	171.3(2)
Au1-P3	2.332(5)	Au1-Re2-P2	77.65(12)
Re2-P1	2.379(5)	Re1-Re2-P2	128.54(13)
Re2-P2	2.437(6)		

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel

Beide Rheniumatome zeigen bei Vernachlässigung der Metall-Metall-Bindung eine verzerrt oktaedrische Ligandenumgebung; Re1 koordiniert vier CO- Liganden, einen P-Ligand und ein Au-Atom, während Re2 von drei CO-Liganden, einem Au-Atom und zwei P-Liganden umgeben ist. Der PPh<sub>3</sub>-Ligand steht in äquatorialer trans-Position zur Phosphidobrücke. Diese Lage ist aus sterischen Gründen bevorzugt [42]. Die Rhenium-Rhenium-Bindungslänge ist mit 3.2694(12) Å gegenüber dem axial-substituierten Re<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)(μ-PPh<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>(ax-HPPh<sub>2</sub>) signifikant aufgeweitet. Dies ist auf die äquatoriale Position des PPh<sub>3</sub>-Liganden zurückzuführen. Der Raumanspruch von PPh<sub>3</sub> drückt die Au(HP(*i*-Bu)<sub>2</sub>)-Einheit aus der Re<sub>2</sub>μ-P-Ebene, was anhand des Dihedralwinkels zwischen den Ebenen Re1-P1-Re2 und Re1-Au1-Re2 von 14.4° abzulesen ist. Der genannte Dihedralwinkel ist damit deutlich kleiner als der von 24.9° in Re<sub>2</sub>(AgPPh<sub>3</sub>)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>PPh<sub>3</sub> [42]. Der kleinere Dihedralwinkel sollte auf den kleineren Kegelwinkel des am Gold substituierten HP(*i*-Bu)<sub>2</sub> zurückzuführen sein.

Der sekundäre Phosphanligand am Gold scheint keinerlei Einfluß auf den Au-P-Bindungsabstand zu haben, da er in dieser Verbindung nicht signifikant von den bisher diskutierten Bindungslängen abweicht. Nachvollziehbar ist, daß das Proton des Isobutylphosphans auf den am Rhenium koordinierten PPh<sub>3</sub>-Liganden ausgerichtet ist. Dies steht im Einklang mit einem vergleichsweise kleinen Dihedralwinkel.

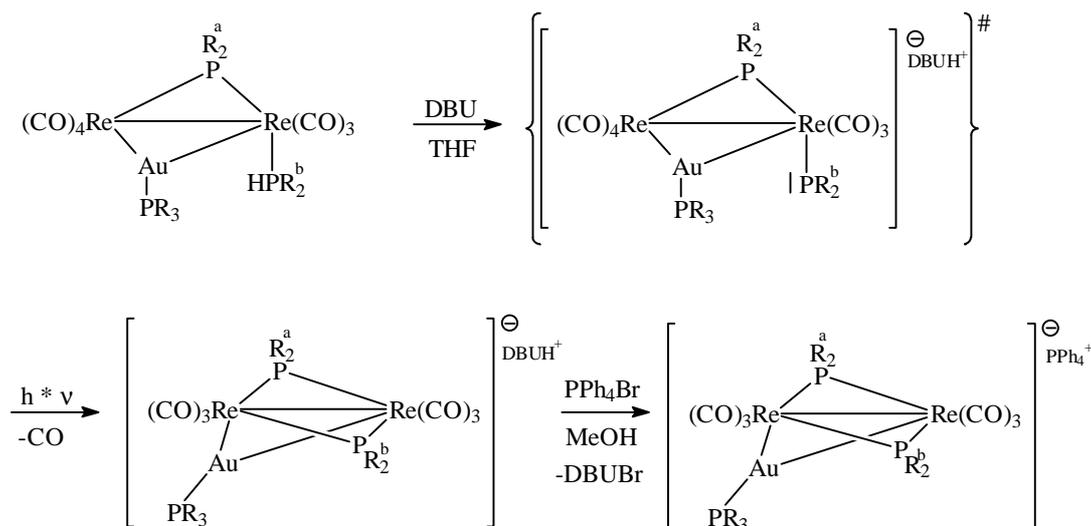
So zeigt beispielsweise die Verbindung Re<sub>2</sub>(Au(HPCy<sub>2</sub>))(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>(ax-HPCy<sub>2</sub>) im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum die Signale zweier endständiger Phosphane bei δ = -0.75 und 70.3. Das erste Signal ist aufgrund der <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplung von 21 Hz dem axialen HPCy<sub>2</sub>-Liganden am Rhenium zuzuordnen, das zweite Signal ist einem HPCy<sub>2</sub>-Liganden, der an einem Au-Atom koordiniert ist, zuzuordnen. Diese Überlegung wird einerseits dadurch bewiesen, daß die chemische Verschiebung des am Gold koordinierten HPCy<sub>2</sub> Liganden im typischen Bereich für am Gold

gebundene endständige Phosphane in  $\text{Re}_2\text{Au}$ -Dreiringen liegt und andererseits durch die Aufspaltung des Signals im gekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von 318 Hz in Folge der  $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung.

### 3.1.1.2 Photochemische Umsetzung von $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)(\mu\text{-PR}^a)_2(\text{CO})_7\text{HPR}^b_2$ zu Metallatetrahedranen vom Typ $\text{M}_2(\text{M}^1\text{PR}_3)(\text{M}^2\text{PR}_3)(\mu\text{-PR}^a)_2(\mu\text{-PR}^b)_2(\text{CO})_6$ ( $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ; $\text{M}^1, \text{M}^2 = \text{Au, Ag}$ ; $\text{R} = \text{Ph, Et}$ ; $\text{R}^a, \text{R}^b = \text{Cy, Ph, Et}$ )

In THF-Lösung ergab eine Umsetzung von  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_7\text{HPPh}_2$  mit einem Äquivalent DBU bei Raumtemperatur auch nach 5 h Reaktionsdauer keine IR-spektroskopisch nachweisbare Reaktion. Gleichfalls blieb eine Bestrahlung der Verbindung mit einer Quecksilberdampfampe ohne Zugabe von DBU unter ansonsten analogen Reaktionsbedingungen erfolglos. Erst mit Hilfe einer Bestrahlung in Gegenwart des Protonenfängers DBU konnte der acide Wasserstoff entfernt und nachfolgend die Phosphidobrücke erzwungen werden (Abbildung 22). Die Reaktion wurde unter Kühlung und Zugabe äquimolarer Stoffmengen DBU durchgeführt, bis IR-spektroskopisch kein Edukt mehr nachweisbar war. Das auf diese Weise entstandene Anion mit zwei Phosphidobrücken und  $\text{DBUH}^+$  als Gegenion wurde durch Zugabe von  $\text{PPh}_4\text{Br}$  aus MeOH-Lösung mit entgastem Wasser gefällt, wobei sich der Austausch der Gegenionen vollzog. Die  $\text{PPh}_4$ -Salze wurden IR- und NMR-spektroskopisch vermessen. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Salzes ist das  $\text{PPh}_4^+$  bei 23.7 ppm ersichtlich. Die Phosphidobrücken ergeben ein Resonanzsignal bei 15.6 ppm und das am Goldatom koordinierte  $\text{PPh}_3$  hat ein Signal bei 81 ppm. Dieser Wert ist typisch für  $\text{Re}_2\text{Au}$ -Dreiringe. So liegt der  $\text{PPh}_3$ -Ligand in  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_8$  [41] bei 83 ppm. Das Signal der Phosphidobrücken im doppelt-phosphidoverbrückten, vierkernigen Clusterkomplex  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_6$  liegt bei 6.8 ppm. Das Signal der Phosphidobrücken im erhaltenen Anion  $\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_6]$  befindet sich im erwarteten Bereich. Das Muster der  $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen im IR-Spektrum stimmt in Anzahl (5) und Lage der Banden mit dem von  $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_6]$  [43] überein.

Die geschilderten Umsetzungsergebnisse zeigen erste Grenzen solcher Umsetzungen zu Verbindungen mit zwei Phosphidobrücken auf. So konnte beispielsweise die Verbindung  $\text{Re}_2(\text{AuPEt}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{HPCy}_2$  nicht zur gewünschten Zwischenstufe umgesetzt werden, weil der Raumanpruch zweier  $\mu\text{-PCy}_2$ -Liganden zu groß sein dürfte.


 Abbildung 22: Photochemische Reaktion von  $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)(\mu\text{-PR}^a_2)(\text{CO})_7\text{HPR}^b_2$ 

In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung wurde  $\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_6]$  mit einem Äquivalent  $\text{ClAuPPh}_3$  bei  $20^\circ\text{C}$  umgesetzt. Als nach IR-Reaktionskontrolle im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich kein Fortschreiten der Reaktion mehr zu erkennen war, wurde der Reaktionsansatz dickschichtchromatographisch aufgearbeitet. Auf der Trennphase war dabei ein deutlicher Zerfall erkennbar, so daß der Clusterkomplex, sofort nach Abschluß der Elution isoliert wurde. Seine Ausbeute blieb trotzdem mit 23% vergleichsweise gering. Allerdings konnte durch den Einsatz von  $[\text{O}(\text{AuPPh}_3)_3]\text{BF}_4$  die Ausbeute auf 50% erhöht werden. Das beobachtete Zerfallsproblem auf der Platte blieb ungelöst. Die Charakterisierung des Produktes erfolgte anhand der spektroskopischen Daten sowie einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Singulets. Die Phosphidobrücke erscheint bei 6.8 ppm und die  $\text{PPh}_3$ -Reste der Au-Verbindung bei 59 ppm. Diese Lage ist typisch für vierkernige  $\text{Re}_2\text{Au}_2$ -Verbindungen; so liegen die  $\text{AuPPh}_3$ -Signale in der acylverbrückten Verbindung  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Ph})\text{O})(\text{CO})_6$  bei 60.2 und 66 ppm [39]. Die  $\nu(\text{CO})$ -IR-Schwingungsbanden der Titelverbindung stimmen in Anzahl und Muster mit dem der o.g. Vergleichsverbindung überein.

### Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_6$

Die Titelverbindung kristallisierte aus  $\text{CHCl}_3 / n\text{-Pentan}$  bei Raumtemperatur nach der Dampfdruckausgleichsmethode. Die monokline Elementarzelle der Raumgruppe  $\text{P}2_1/n$  mit den Gitterparametern  $a = 20.854(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.714(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.132(5) \text{ \AA}$  und  $\beta = 109.69(2)^\circ$  beinhaltet  $Z = 4$  Formeleinheiten. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte bei  $200(2) \text{ K}$ .

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 9 zusammengestellt; Abbildung 23 zeigt den Molekülaufbau sowie die Bezeichnung der Atome.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Au1-Re1	3.0588(10)	Re1-Au1-Re2	63.71(3)
Au1-Re2	2.8625(11)	Re1-Au2-Re2	64.49(3)
Au1-Au2	2.7311(10)	Re1-Au1-Au2	59.83(3)
Au1-P1	2.306(4)	Re1-Au2-Au1	65.70(3)
Au2-P2	2.311(4)	Re1-Re2-Au1	61.20(2)
Au2-Re2	2.9636(10)	Re1-Re2-Au2	56.79(2)
Au2-Re1	2.9014(11)	Re2-Au2-Au1	63.94(3)
Re1-Re2	3.1297(10)	Re2-Au1-Au2	60.19(2)
Re1-P4	2.459(4)	Au2-Re1-Au1	54.47(2)
Re2-P4	2.469(4)	Au2-Re1-Re2	58.72(2)
Re2-P3	2.491(4)	Au1-Re1-Re2	55.09(2)
Re1-P3	2.467(4)	Au1-Re2-Au2	55.88(2)
		P3-Re2-P4	75.81(13)
		P3-Re1-P4	76.42(12)
		Re1-P3-Re2	78.29(11)
		Re1-P4-Re2	78.86(11)

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungswinkel und -Abstände

Die zentrale Struktureinheit der Verbindung ist ein Metalltetraeder, der aus je zwei Re- und Au-Atomen gebildet wird. An beide Au-Atome ist ein PPh<sub>3</sub>-Ligand koordiniert. Die beiden Re-Atomen sind mit je drei CO-Liganden in facialer Anordnung verknüpft und durch zwei  $\mu$ -PPh<sub>2</sub>-Einheiten verbrückt. Die  $\mu$ -P-Atome befinden sich jeweils pseudo-trans zu einem Au-Atom. Der Gültigkeit der 18-Valenzelektronenregel für das Dirheniumfragment wird durch das Vorliegen einer Re-Re-Bindungslänge von 3.1297(10) Å entsprochen. Die Re-Re-Bindungslänge ist aufgrund der doppelten Phosphidoverbrückung kürzer als in Verbindungen mit einer Phosphido- und einer TBD-Brücke (Re-Re: 3.1752(10) [44]). Der kleinere Bißwinkel der Phosphidogruppen sollte die beobachtete Verkürzung der Bindungslängen begünstigen. Der Dihedralwinkel zwischen den beiden Ebenen Re1Re2P3 und Re1Re2P4 beträgt 74.4°. Der Cluster mit der Punktgruppe C<sub>2v</sub> ist das höchstsymmetrischste in der Reihe bekannter Metalltetrahedrane mit Re<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>-Core.

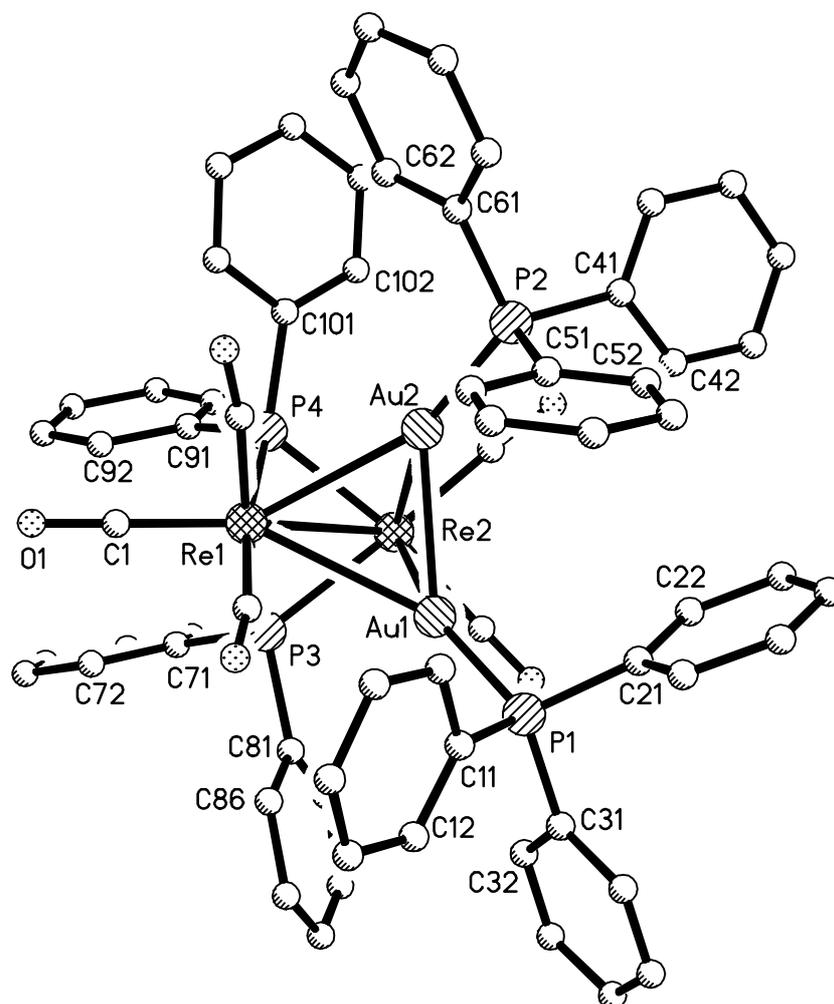


Abbildung 23: Festkörperstruktur von  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_6$

Die Ursache der oben beschriebenen Probleme bei der Kondensation der Vorstufe mit  $\text{ClAuPPh}_3$  zum  $\text{Re}_2\text{Au}_2$ -Metallatetrahedran ist im großen sterischen Anspruch sowohl der Phosphidobrücken als auch der tertiären Phosphane am Au zu sehen. So existiert beispielsweise der negativ geladene Precursorkomplex  $[\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)(\mu\text{-PEt}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6]^-$  mit sterisch wenig anspruchsvoller  $\mu\text{-PEt}_2$ -Brücke aber sterisch anspruchsvollem  $\text{PCy}_3$  am Gold-Atom. Diese Vorstufe reagiert jedoch nicht mit  $\text{ClAuPCy}_3$  zum gewünschten Metallatetrahedran. Da der analog aufgebaute Cluster  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PEt}_2)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$  dagegen zugänglich ist, ist der Grund in dem Phosphan am Gold zu finden.  $\text{PPh}_3$  ist mit einem Kegelwinkel von  $145^\circ$  weniger sperrig als  $\text{PCy}_3$  mit einem Kegelwinkel von  $172^\circ$  ( $\text{PET}_3$ :  $132^\circ$ )

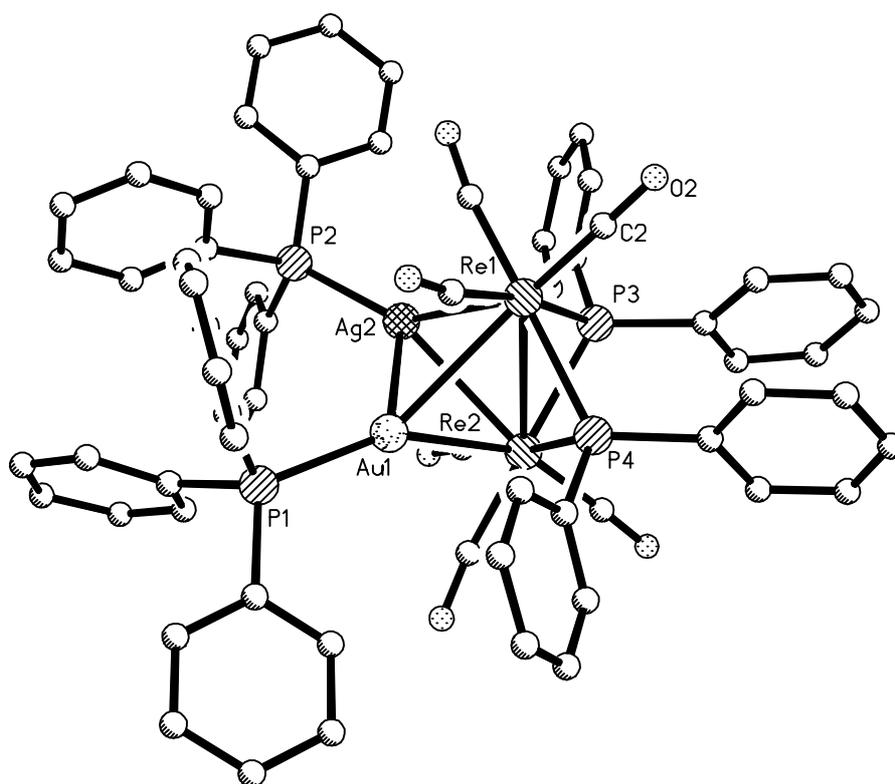
[78]. AuPCy<sub>3</sub> konnte in kein doppelt-phosphidoverbrücktes Metalltetrahedran eingebaut werden. Deshalb überraschte es auch keineswegs, daß der Precursorkomplex mit zwei  $\mu$ -PCy<sub>2</sub>-Brücken [Re<sub>2</sub>(AuPR<sub>3</sub>)( $\mu$ -PCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]<sup>-</sup> nicht darstellbar ist.

Weiterhin wurden Versuche unternommen, AuPR<sub>3</sub> gegen das isolobale Fragment AgPR<sub>3</sub> auszutauschen. Dafür wurde PPh<sub>4</sub>[Re<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)( $\mu$ -PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>] in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung analog zu den vorherigen Reaktionsbedingungen mit ClAgPPh<sub>3</sub> umgesetzt. Nach chromatographischer Aufarbeitung zur Trennung der Komponenten aus der Reaktionslösung wurde in 20% Ausbeute der Metalltetraederkomplex mit drei unterschiedlichen Metallatomen Re<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)(AgPPh<sub>3</sub>)( $\mu$ -PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> isoliert. Eine Charakterisierung erfolgte mittels Daten der <sup>31</sup>P- und <sup>1</sup>H-NMR sowie IR-Spektroskopie. Außerdem konnte ein Einkristall gezüchtet werden, der für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet war. Das Resultat zeigt Abbildung 24.

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale für die Phosphidobrückenliganden, die naturgemäß aufgrund der Einführung eines dritten Metalls unterschiedliche chemische Umgebung haben: bei -4.28 ppm ( $\mu$ -PPh<sub>2</sub> gegenüber Ag) und -4.4 ppm ( $\mu$ -PPh<sub>2</sub> gegenüber Au). Beide Brücken zeigen eine <sup>3</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplung zu den tertiären Phosphanen am Au bzw. Ag von 3 Hz ( $\mu$ -PPh<sub>2</sub> gegenüber Au) bzw. 7 Hz ( $\mu$ -PPh<sub>2</sub> gegenüber Ag). Das Signal der PPh<sub>3</sub>Liganden am Ag-Atom liegt bei 14.57 ppm und zeigt mit zwei Doppeldoublets sowohl die Kopplungen der beiden Ag-Isotope mit dem PPh<sub>3</sub> als auch die Kopplung mit der Phosphidobrücke von 7 Hz. Weiterhin koppeln die beiden PPh<sub>3</sub> untereinander mit 7Hz. Schließlich ist das Signal des PPh<sub>3</sub> am Goldatom bei 66.91 ppm mit den beiden kleinen Kopplungen von 3 Hz (mit  $\mu$ -PPh<sub>2</sub>) und 7 Hz (mit PPh<sub>3</sub> am Ag) sowie eine große von 52 Hz mit Ag<sup>107/109</sup> zu finden. Das  $\nu$ (CO)-IR-Spektrum zeigt vier Bandenlagen und ist nahezu identisch mit dem von Re<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>.

### Molekülstruktur von Re<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)(AgPPh<sub>3</sub>)( $\mu$ -PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>

Die Titelverbindung kristallisierte in Form gelber Kristalle aus CHCl<sub>3</sub> / *n*-Pentan bei Raumtemperatur nach der Dampfdruckausgleichsmethode. Die monokline Elementarzelle der Raumgruppe P2/n mit den Gitterparametern a = 20.799(2) Å, b = 13.716(3) Å, c = 24.097(2) Å und  $\beta$  = 109.37 (1)° beinhaltet Z = 4 Formeleinheiten. Die Temperatur der Messung betrug 293(2) K. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 10 zusammengestellt; Abbildung 24 zeigt den Molekülaufbau sowie die Bezeichnung der Atome.


 Abbildung 24: Festkörperstruktur von  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{AgPPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_6$ 

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Re1-Re2	3.1192(6)	Re1-P3-Re2	79.17(9)
Re1-M2	2.8744(8)	Re1-P4-Re1	78.56(8)
Re2-M1	2.8583(10)	Re1-M1-M2	64.03(2)
M1-M2	2.7272(10)	Re2-M1-Re1	64.60(2)
Re1-P3	2.448(3)		
Re1-P4	2.457(3)		
Re2-P3	2.447(3)		
Re2-P4	2.470(3)		

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungswinkel und -abstände

Die zentrale Struktureinheit der Verbindung ist ein Metalltetraeder, der aus zwei Re-, einem Au- und einem Ag-Atom gebildet wird. Der Kristall ist fehlgeordnet, was dazu führt, daß 50% der Au-Atome auf Ag-Positionen und 50% der Ag-Atome auf Au-Positionen liegen. Aus

diesem Grund können die Bindungslängen von Au- und Ag-Atomen nur gemittelt angegeben werden. Die Atome werden deswegen mit M1 und M2 symbolisiert.

Die Au- bzw. Ag-Atome koordinieren je einen PPh<sub>3</sub>-Liganden. Die beiden Re-Atome weisen je drei faciale CO-Liganden auf. Sie werden durch zwei μ-PPh<sub>2</sub>-Einheiten verbrückt. Die verbrückenden μ-P-Atome befinden sich jeweils pseudo-trans zu einem M-Atom (M = Au, Ag). Die vorhandene Re-Re-Bindungslänge von 3.1192(6) Å erfüllt die Forderung der 18-Valenzelektronenregel. Der gemessene Metall-Metall-Bindungsabstand ist etwas kürzer als derjenige von 3.1297(10) Å in Re<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>. Als Folge davon ist auch der Bißwinkel Re1-P3-Re2 mit 79.17(9)° in der Re<sub>2</sub>AuAg-Verbindung geringfügig gegenüber Re2-P3-Re1 in der Re<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>-Verbindung mit 78.29(11)° aufgeweitet. Der Dihedralwinkel zwischen den beiden Ebenen Re1Re2P3 und Re1Re2P4 beträgt 73.8°. Er ist damit nur unwesentlich gegenüber der zum Vergleich herangezogenen Re<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>-Verbindung verringert. Die M1-M2-Bindungslänge ist mit 2.7272(10) Å nicht signifikant kürzer als die Au-Au Bindungslänge in Re<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> mit 2.7311(10).

### **3.1.2 Zweifache Phosphidoverbrückung von Mangan-Rhenium-Bindungen im Metalltetrahedrankomplex MnRe(AuP(PhF)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ-PPh<sub>2</sub>)(CO)<sub>6</sub>**

Die gezielte Darstellung eines vierkernigen Metalltetrahedrans mit vier unterschiedlichen Metallatomen sollte durch Übertragung bekannter Reaktionen auf das Edukt MnRe(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub> [MnReHP] angestrebt werden. Die hinzukommende Problematik lag in der nicht einzuschätzenden Funktionalität solcher Reaktionssysteme beim Vorhandensein einer heteronuklearen Mn-Re-Bindung. Aufgrund von Vorversuchen zur Umsetzung dieses Edukts mit zwei Äquivalenten RLi (Kapitel 3.2), kam nur *n*-BuLi, weil dieses Metallorganyl die selektivste Reaktionsführung ermöglichte, unter Lichtausschluß zum Einsatz. Die resultierenden Neutralverbindungen konnten ohne Zweifel kurze Zeit an Licht gehandhabt werden.

### 3.1.2.1 Reaktionsverhalten zwischen MnReHP und 1 Äquivalent *n*-BuLi und Charakterisierung der resultierenden Precursorkomplexe mit den Abfangreagenzien $\text{ClM}^1\text{PR}_3$ ( $\text{M}^1 = \text{Au, Ag}$ , $\text{R} = \text{PhF, Ph}$ )

Zuerst war zu klären, inwieweit und ob überhaupt der bekannte Mechanismus des Alkyllithiumangriffs auf  $\text{Re}_2\text{HP}$  auch für  $\text{MnReHP}$  seine Gültigkeit behält. Da sich anionische Verbindungen von  $\text{MnReHP}$  als extrem sauerstoff- und lichtempfindlich erwiesen, wurde auf die in-situ-Charakterisierung erhaltener Anionen verzichtet. Aus diesem Grund wurde das aus einer Umsetzung von  $\text{MnReHP}$  und *n*-BuLi generierte Anionengemisch sofort mit einem Äquivalent  $\text{ClAuPPh}_3$  und einem Äquivalent  $\text{PPh}_3$  versetzt, um stabile Folgeprodukte abzufangen und zu charakterisieren. Über die beobachteten Produkte sollte auf die vorhandenen Anionen in der Lösung geschlossen werden. In einer THF-Lösung wurde das gelbe Edukt  $\text{MnReHP}$  bei  $-90^\circ\text{C}$  mit einem Äquivalent *n*-BuLi vereinigt. Nachdem die Lösung Raumtemperatur erreichte, war die Farbe der Reaktionslösung tiefrot. Dann erfolgte die tropfenweise Zugabe eines Reagenzgemisches aus einem Äquivalent  $\text{ClAuP(PhF)}_3$  und  $\text{P(PhF)}_3$ .  $\text{P(PhF)}_3$  wurde gewählt, weil es die Produkte am besten stabilisierte und ihre Kristallisation begünstigte. Eine dickschichtchromatographische Aufarbeitung der Reaktionslösung ergab drei Fraktionen. Die Fraktion mit dem höchsten  $R_f$ -Wert bestand aus Edukt und  $\text{MnRe(AuP(PhF)}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  (nach Integration der zugehörigen Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum) im Verhältnis von ca. 1: 4. Letztere würde einer ca. 30 % Ausbeute an  $\text{MnReAu}$ -Dreiring-Komplex entsprechen. Die mittlere Fraktion enthielt  $\text{MnRe(AuP(PhF)}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{P(PhF)}_3$  (Ausbeute 32 %). Schließlich bestand die letzte Fraktion aus dem fünfkernigen Cluster  $\text{MnRe(AuP(PhF)}_3)_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$  (Ausbeute 5%). Ein Vorliegen dieses Clusters deutet stets auf Zerfallsreaktionen in der Reaktionslösung hin [39, 44].

Sowohl von  $\text{MnRe(AuP(PhF)}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  als auch von  $\text{MnRe(AuP(PhF)}_3)_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$  konnten Einkristalle, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden. Diese Umsetzung wurde mit  $\text{ClAgPPh}_3/\text{PPh}_3$  unter analogen Reaktionsbedingungen wiederholt. Nach gleichfalls analoger Produktaufarbeitung lag nun lediglich  $\text{MnRe(AgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{PPh}_3$  in einer Ausbeute von 22% vor. Auch von dieser Verbindung konnten geeignete Einkristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

Die Charakterisierung von  $\text{MnRe(AuP(PhF)}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  erfolgte durch Vergleich mit bereits vorhandenen spektroskopischen Daten von  $\text{M}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_8$  ( $\text{M} = \text{Re, Mn}$ ) [41, 88]. Zunächst erwies sich die Anzahl und Intensität der vier  $\nu(\text{CO})$ -IR Schwingungs-

bandenlagen als identisch. Weiterhin sind die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten im Hinblick auf ein Singulett bei 196.7 ppm für die Phosphidobrücke und einem solchen bei 71.9 ppm für das am Gold koordinierte Phosphan im Erwartungsbereich. Die gegenübergestellten Daten belegen somit eine übereinstimmende Molekülstruktur.

Die Identifizierung der ligandensubstituierten Derivate  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{P}(\text{PhF})_3$  und  $\text{MnRe}(\text{AgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{PPh}_3$  erfolgte ebenfalls durch Spektrenvergleich mit  $\text{Re}_2(\text{MPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{PPh}_3$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$ ) [42]. Auch hier sind die Anzahl von drei und die Intensitätsmuster der  $\nu(\text{CO})$ -Banden typisch für äquatorial substituierte  $\text{M}_2\text{M}'$ -Dreiringe ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}; \text{M}' = \text{Au}, \text{Ag}$ ) mit vergleichbarer Ligandenumgebung. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sind aufgrund der drei unterschiedlichen P-Substituenten erwartungsgemäß drei Signalgruppen zu unterscheiden. Der äquatorialständige Ligand  $\text{P}(\text{PhF})_3$  zeigt in  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{P}(\text{PhF})_3$  bei 25.6 ppm ein Doublett mit einer Kopplungskonstante von 76 Hz. Im axialen Fall wäre nur eine Konstante von ca. 20 Hz zu erwarten [85]. Das Vorhandensein der Kopplung ist desweiteren ein Beleg dafür, daß die Substitution am Rhenium erfolgt ist, da Kopplungen über Mn-Atome nicht oder sehr schlecht übertragen werden. In der  $\text{MnReAg}$ -Verbindung liegt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal des endständigen  $\text{PPh}_3$  bei 21.4 ppm und zeigt eine Aufspaltung von 71 Hz, was wiederum die äquatoriale Position bestätigt. In der Dirhenium-Verbindung  $\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{PPh}_3$  liegt das Signal bei 16.4 ppm mit einer Kopplung von 64 Hz.

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signallage der  $\text{AuP}(\text{PhF})_3$ -Einheit zeigt ein Singulett bei 72.06 ppm und ist somit kaum gegenüber dem unsubstituierten  $\text{MnReAu}$ -Dreiring verschoben. Das  $\text{AgPPh}_3$ -Ringglied liegt bei 13.3 ppm und weist eine Kopplung von 407 bzw. 497 Hz zu  $\text{Ag}^{107/109}$  auf, während dieses Signal in  $\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{PPh}_3$  bei 19.1 ppm zu finden ist. Hier ist eine deutlich kleinere Kopplung von 320 Hz mit dem Ag-Atom zu verzeichnen.

Die Phosphidobrücken lassen sich dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal bei 180.7 ppm ( $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{P}(\text{PhF})_3$ ) bzw. 163.4 ppm ( $\text{MnRe}(\text{AgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{PPh}_3$ ) zuordnen. Die Verschiebung zu hohem Feld durch den Austausch eines Au- gegen ein Ag-Atom um ca. 15 ppm wurde auch schon bei den analogen  $\text{Re}_2\text{M}$ -Dreiringen beobachtet. In dem letztgenannten Cluster liegt das Signal der Phosphidobrücke bei 126.2 ppm ( $\text{M} = \text{Au}$ ) und bei 109.4 ppm ( $\text{M} = \text{Ag}$ ).

Auch die Charakterisierung des trigonal-bipyramidalen Clusterkomplexes  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$  erfolgte anhand Vergleichspektren von  $\text{M}_2(\text{AuPPh}_3)_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$  [41, 88]. Das Muster der  $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen stimmt erwartungsgemäß überein.

Dagegen sind im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum drei Signalgruppen (jeweils wegen des Mn-Re-Fragments ungekoppelt) zu unterscheiden: Die Phosphidobrücke liegt bei 216.3 ppm, und die Signale des  $\text{PPh}_3$  am Gold bei 55.5 und 66.3 ppm. Auch die entsprechende reine Mn-Verbindung ergab drei Singulets, die jedoch bei einer Tieftemperaturmessung (273 K und 213 K) in die erwarteten Kopplungen aufspalten.

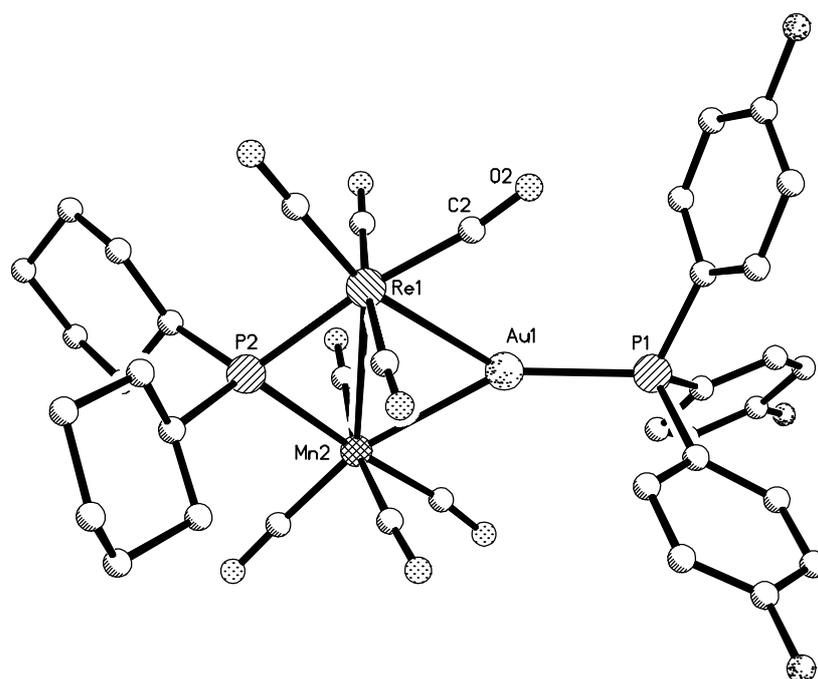
### Molekülstruktur von $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$

Einkristalle der Titelverbindung kristallisierten aus  $\text{CDCl}_3/n$ -Pentan nach der Dampfdruckausgleichsmethode. Die monokline Elementarzelle der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$  mit den Gitterparametern  $a = 15.568(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.670(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.817(4) \text{ \AA}$  und  $\beta = 104.04(2)^\circ$  beinhaltet  $Z = 4$  Formeleinheiten. Die Messung erfolgte bei 293(2) K. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 11 wiedergegeben und der Molekülaufbau in Abbildung 25. Analog zur behandelten Struktur von  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{AgPPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_6$  (Kapitel 3.1.1.2) hat auch dieser Kristall bezüglich der Mn- und Re-Atomlagen eine Fehlordnung. Die Auswertung berücksichtigt 50% Mn auf Re-Plätzen und reziprok auf den Gitterpositionen.

Beide Metallatome spannen eine verzerrt oktaedrische Ligandenumgebung aus vier CO-Liganden, einem Au- und einem P-Atom auf. Die Metall-Metall-Bindungslänge liegt mit  $3.145(2) \text{ \AA}$  genau zwischen der einer  $\text{Re}_2\text{Au}$ -Dreiringverbindung und der einer  $\text{Mn}_2\text{Au}$ -Dreiringverbindung (vgl. Werte in Tabelle 13 am Ende des Kapitels). Sie ist gegenüber derjenigen im Zweikernkomplex  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  von  $3.0397(7) \text{ \AA}$  [90] verlängert. Ein Faktor dafür sollte auf die größere sterische Raumerfüllung des  $\text{AuP}(\text{PhF})_3$ -Fragmentes gegenüber der eines  $\mu\text{-H}$ -Atoms sein.

Bindungslängen [ $\text{Å}$ ]		Bindungswinkel [ $^\circ$ ]	
Re1-Mn2	3.145(2)	Mn2-Au1-Re1	69.76(3)
Re1-P2	2.360(4)	Mn2-P2-Re1	82.72(11)
Mn2-P2	2.390(4)	Au1-Re1-C2	70.9(5)
Mn2-Au1	2.7694(12)	Au1-Mn2-C7	73.1(5)
Re1-Au1	2.7300(11)	Re1-Mn2-C7	128.6(5)
		Mn2-Re1-C2	125.4(5)

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel

Abbildung 25: Molekülstruktur von  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ 

### Molekülstruktur von $\text{MnRe}(\text{AgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{PPh}_3$

Die Titelsubstanz kristallisierte im triklinen Kristallsystem mit den Gitterparametern  $a = 11.583(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.042(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.728(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 96.70(1)^\circ$ ,  $\beta = 98.76(1)^\circ$  und  $\gamma = 113.20(1)^\circ$ . Sie besaß 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle und realisierte die Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Messung der Reflexe erfolgte bei  $293(2) \text{ K}$ . Der Molekülaufbau ist in Abbildung 26 wiedergegeben und Tabelle 12 zeigt ausgewählte Bindungsabstände und -winkel auf.

Die zentrale MnRe-Einheit ist einerseits durch eine  $\text{PCy}_2$ -Brücke und andererseits durch eine  $\text{AgPPh}_3$ -Einheit verbrückt. Die Metallatome zeigen eine verzerrt oktaedrische Umgebung mit drei Carbonylliganden und einer  $\text{PPh}_3$ -Gruppe am Re und vier Carbonylliganden am Mn. Der äquatoriale  $\text{PPh}_3$ -Ligand ist wie in der Dirhenium-Verbindung [42] trans zur  $\mu\text{-PCy}_2$ -Brücke angeordnet. Die Mn-Re-Bindung ist mit  $3.1712(10) \text{ \AA}$  deutlich aufgeweitet gegenüber  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  von  $3.0397(7) \text{ \AA}$  [90] und  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  mit  $3.145(2) \text{ \AA}$ . Dieser Effekt der Aufweitung der Metall-Metall-Bindungslänge wurde auch bei der Dirheniumverbindung beobachtet. Der Dihedralwinkel der Ebenen MnReP1 und MnReAg1 beträgt  $24.4^\circ$  und ist damit mit dem der Dirheniumverbindung zu vergleichen ( $24.9^\circ$ ). Dieser große Dihedralwinkel wird durch den sterischen Anspruch des äquatorialen  $\text{PPh}_3$ -Liganden

verursacht. Dies unterstützt auch die deutliche Aufweitung des Bindungswinkels Re1-Ag1-P3 mit  $155.11(4)^\circ$  gegenüber dem Mn1-Ag1-P3-Winkel mit  $131.19(4)^\circ$ .

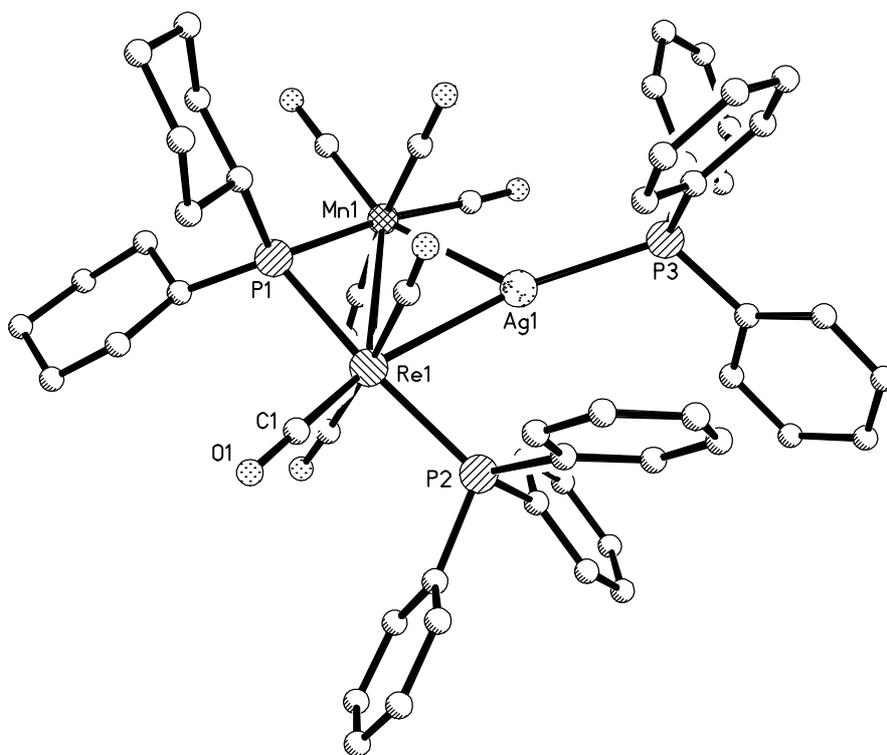


Abbildung 26: Molekülstruktur von  $\text{MnRe}(\text{AgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{PPh}_3$

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Mn1-Re1	3.1712(10)	Mn1-Ag1-Re1	69.15(2)
Re1-Ag1	2.8489(7)	Mn1-P1-Re1	84.32(5)
Mn1-Ag1	2.7370(9)	Re1-Ag1-P3	155.11(4)
Re1-P2	2.4160(14)	Mn1-Ag1-P3	131.19(4)

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel

### Molekülstruktur von $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$

Einkristalle der Verbindung wurden nach der Dampfdruckausgleichsmethode aus Toluol/ *n*-Pentan erhalten. Die triklinen Elementarzelle mit der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterparametern  $a = 14.799(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.806(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.851(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 96.38(2)^\circ$ ,  $\beta = 92.83(2)^\circ$  und  $\gamma =$

114.17(2)° enthält  $Z = 2$  Formeleinheiten. Die Messung erfolgte bei 293(2) K. Die Festkörperstruktur ist in Abbildung 27 veranschaulicht. Die Metall-Atomlagen sind aufgrund der Fehlordnung mit der Gewichtung 0.54 Mn / 0.46 Re für M1 und 0.46 Mn / 0.54 Re für M2 auf die Plätze verteilt.

Der MnReAu<sub>3</sub>-Metallatomkern stellt eine trigonale Bipyramide dar. An jedem M-Atom (M = Mn, Re) befinden sich drei CO-Liganden in facialer Anordnung (C<sub>3v</sub>-Symmetrie). Die 18 VE-Regel fordert eine Metall-Metall-Doppelbindung. Die M-M-Bindungslänge entspricht dem mit 2.8474(11) Å. Sie liegt damit ziemlich genau zwischen der Re-Re-Doppelbindung in Re<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)(CO)<sub>6</sub> (2.914(3) [41]) und der Mn-Mn-Doppelbindung in Mn<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)(CO)<sub>6</sub> (2.747(3) [88]). Die MnReAu-Ebene kennzeichnet die Basisebene, welche beidseitig von je einem Au-Atom verkappt wird. Dadurch realisiert das Gold(I)-Atom in der Basisfläche eine Koordinationszahl von fünf, während die beiden anderen Goldatome insgesamt jeweils die Koordinationszahl vier besitzen.

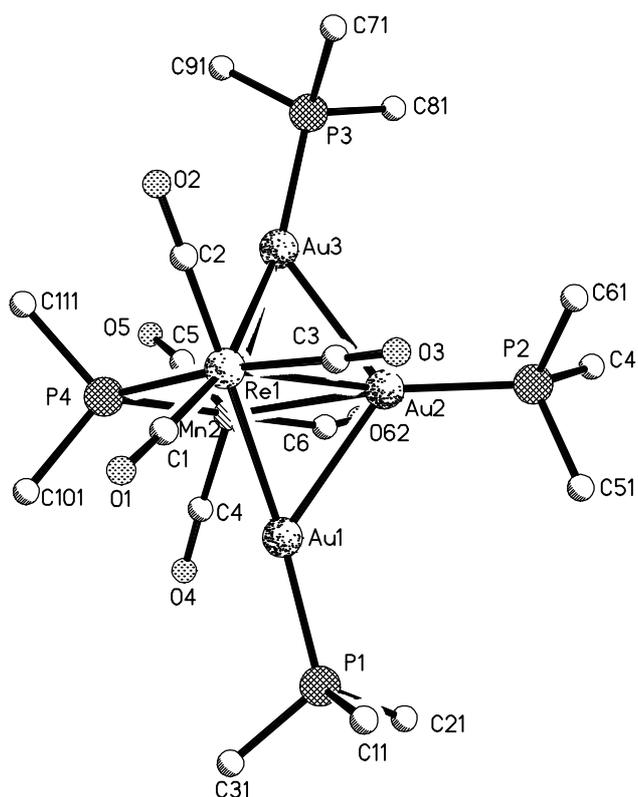


Abbildung 27: Festkörperstruktur von MnRe(AuP(PhF)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>6</sub> unter Vernachlässigung der organischen Reste an den Ligandenphosphoratomen

### 3.1.2.2 Modellvorschlag zum Reaktionsmechanismus

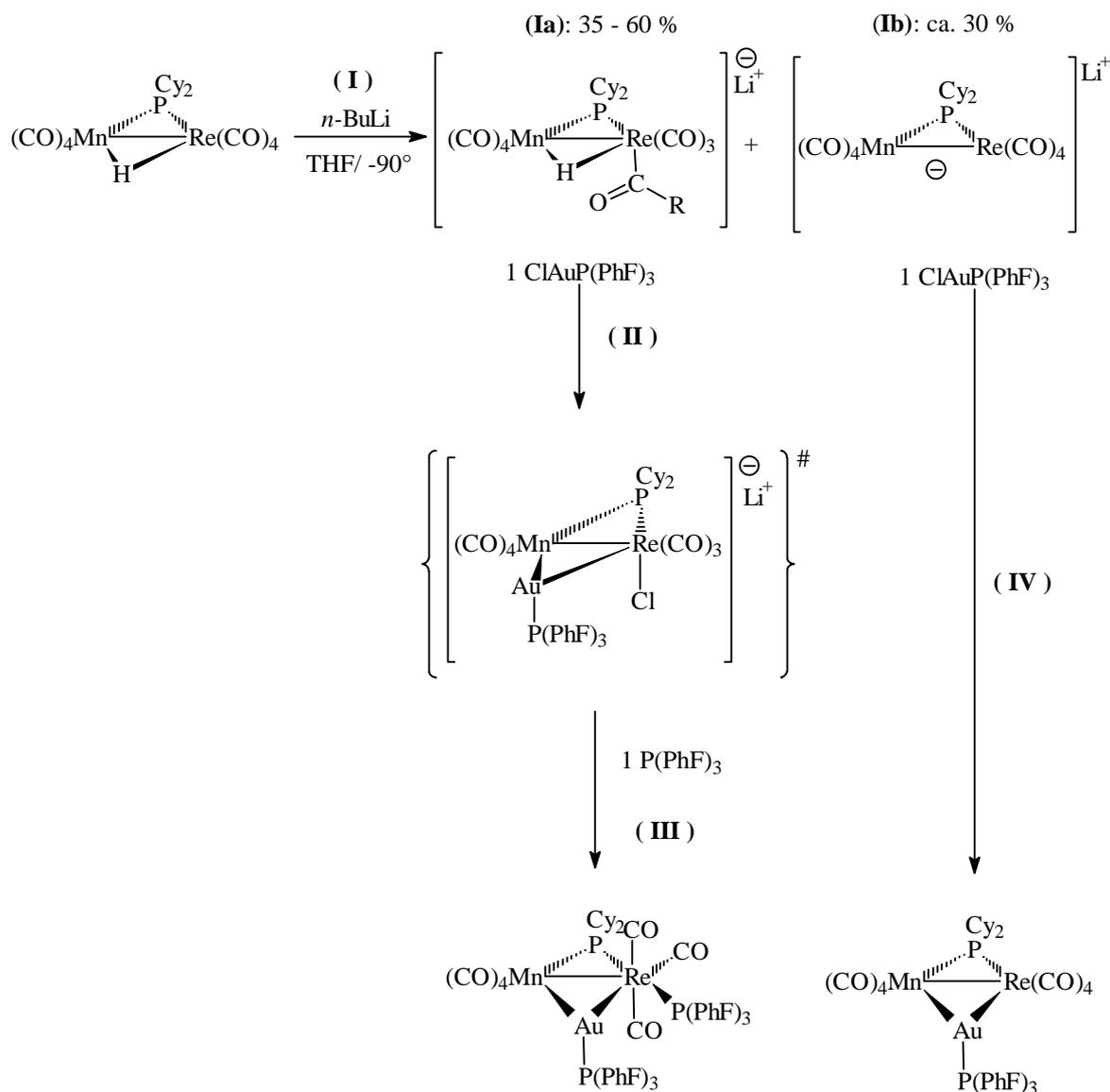
Aus der beobachteten Produktverteilung lassen sich die in Abbildung 28 skizzierten Reaktionsschritte ableiten.

Die Verbindung  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  wird über einen deprotonierten Precursorkomplex generiert ( Schritt Ib). Dieser Precursorkomplex ist durch Abstraktion des  $\mu\text{-H}$ -Atoms durch *n*-Buli entstanden. Dieses bereits bekannte Anion [92] kondensiert mit  $\text{ClAuP}(\text{PhF})_3$  analog zu homologen Dirhenium- bzw. Dimanganverbindungen [41] zum obengenannten Produkt. Es unterlag auf der DC-Platte der geringsten Zersetzung und wurde in einer Ausbeute von ca. 30 % erhalten. Daraus folgend muß also davon ausgegangen werden, daß das Edukt in einer Größenordnung von 25-35% deprotoniert wurde.

Weiterhin wurden ca. 10% Edukt gefunden. Deshalb hat hier entweder gar kein Angriff stattgefunden, was unwahrscheinlich ist, da auch bei einem 2fach-molaren Überschuß Edukt gefunden wird (vgl. späteres Kapitel), oder es hat die Reprotonierung eines Anions, beispielsweise bei der Zugabe von  $\text{ClAuP}(\text{PhF})_3$  stattgefunden.

Das Produkt  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{P}(\text{PhF})_3$  (Schritt Ia - III) wurde in einer Ausbeute von 32 % erhalten. Dieses Produkt unterliegt einer deutlichen Zersetzungsreaktion auf der Kieselgeloberfläche der Chromatographieplatte. Es dürfte analog zum ReHP-System [84] aus  $\text{Li}[\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{C}(\text{Bu})\text{O})]$ , welches durch einen nucleophilen Angriff des *n*-BuLi am CO in situ erzeugt wird, entstehen. Dieses wiederum reagiert mit  $\text{ClAuP}(\text{PhF})_3$  zu  $\text{Li}[\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$ , welches von  $\text{P}(\text{PhF})_3$  unter Eliminierung von  $\text{LiCl}$  substituiert wird. Das primäre Substitutionsprodukt  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{ax-P}(\text{PhF})_3)$  lagert sich bei Raumtemperatur so schnell in das Endprodukt um, daß es spektroskopisch nicht nachweisbar ist. Dieses Produkt ist aus einem nucleophilen Angriff entstanden und läßt so auf einen Anteil von 35 - 60% des Anions  $\text{Li}[\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{C}(\text{n-Bu})\text{O})]$  schließen. Dieser Anteil wird wegen der beobachteten starken Zersetzung höher eingeschätzt als es die beobachtete Produktausbeute vorgibt.

Auch der Nachweis des 5% igen Vorliegens des fünfkernigen Clusters  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$  ist ein weiterer Hinweis auf Zersetzungsreaktionen in der Lösung und durch die chromatographische Trennung [39, 44], da er nur über solche Zersetzungsreaktionen generiert werden kann.


 Abbildung 28: Mechanismus des *n*-BuLi-Angriffs auf MnReHP

### 3.1.2.3 Ein Vergleich von ausgewählten spektroskopischen Daten und röntgenographisch bestimmten Bindungsparametern in bekannten Dirhenium- Dimangan- und Mangan-Rhenium-Verbindungen

Dazu sind in den Tabellen 13 und 14 die bereits synthetisierten Dimangan-, Dirhenium- und Mangan-Rhenium-Verbindungen einander gegenübergestellt. Die heteronuklearen Metall-Metall-Bindungslängen liegen in der Regel erwartungsgemäß zwischen denen einer  $\text{Re}_2$ -Verbindung und denen einer  $\text{Mn}_2$ -Verbindung.

	M-M-Abstand [Å]
$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_8$ [41]	3.225(2)
$\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$	3.145(2)
$\text{Mn}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_8$ [41]	3.067(3)
$\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{PPh}_3$ [42]	3.245(1)
$\text{MnRe}(\text{AgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{PPh}_3$	3.1712(10)
$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_3(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6$ [41 ]	2.914(3)
$\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$	2.8474(11)
$\text{Mn}_2(\text{AuPPh}_3)_3(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6$ [41]	2.744(3)

Tabelle 13: Bindungslängen

	$^{31}\text{P}$ -NMR-Lage* $\mu\text{-PCy}_2$ [ppm]	IR-Lagen der CO-Schwingungen ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )
$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ [41]	143.1	2035 m, 1970 vs, 1945 s, 1919 s.
$\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$	196.7	2023 m, 1981 vs, 1952 s, 1931 s.
$\text{Mn}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ [41]	248.7	2040 w, 2000 s, 1960 m, 1935 m, 1910 m.
$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{PPh}_3$ [42]	126.2	2040 w, 1990 m, 1942 vs, 1898 vs.
$\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{P}(\text{PhF})_3$	180.7	2036 w, 2003 m, 1953 vs, 1915 vs.
$\text{Mn}_2(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{P}(\text{PhF})_3$	233.7	2029 m, 2013 w, 1982 sh, 1967 sh, 1949 vs, 1015 s, 1903 sh.
$\text{Re}_2\text{AgPPh}_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{PPh}_3$ [42]	109.4	2030 w, 1976 m, 1934 vs, 1891 vs.
$\text{MnReAgPPh}_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{PPh}_3$	163.4	2025 w, 1984 m, 1940 vs, 1901 s.
$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$ [41]	165.2	1959 w, 1939 vs, 1875 s, 1855 m.
$\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$	216.3	1969 m, 1941 vs, 1888 s.
$\text{Mn}_2(\text{AuPPh}_3)_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$ [41]	243.6	1947 vs, 1882 s, 1860 s

Tabelle 14: Spektroskopischen Daten

\* in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung

Davon ausgehend, daß der Substituent am Gold(I)-Atom einen extrem geringen Einfluß auf die Lage der Phosphidobrücke im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum hat, wurden in Tabelle 14 nur die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Phosphidobrücken und die  $\nu(\text{CO})$ -IR-Schwingungsbanden der jeweils homologen Verbindungen gegenübergestellt. Ein Blick auf die tabellierten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Phosphidobrücken verdeutlicht, daß die berechneten Mittelwerte aus homonuklearen Metall-

Metall-Bindungen gut mit den gemessenen für die heteronuklearen Metall-Metall-Bindungen korrelieren. Im einzelnen ist:

$\text{MnRe}_2(\text{AuPR}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  195.9 (berechnet) und 196.7 (experimentell gefunden)

$\text{MnRe}_2(\text{AuPR}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{PR}_3$  179.9 (berechnet) und 180.7 (experimentell gefunden)

$\text{MnRe}_2(\text{AuPR}_3)_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$  204.4 (berechnet) und 216.3 (experimentell gefunden)

Demgegenüber versagen solche Mittelwertbildungen zur Korrelation von  $\nu(\text{CO})$ -IR-Bandenlagen. Prinzipiell gilt hier erwartungsgemäß daß sich das Banden-Spektrum beim Wechsel zum höheren homologen Übergangsmetall (Re) zu höheren Wellenzahlen verschiebt. Darüber hinaus bleibt im Falle gleicher lokaler CO-Ligandengeometrie zumindestens das beobachtete Bandenmuster vergleichbar.

#### 3.1.2.4 Precursorkomplexe vom Typ $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{HPPH}_2$

Aufgrund der extremen Licht-, Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit der Anionen von MnRe-Verbindungen, konnte eine Darstellung der Verbindung  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{ax-HPPH}_2)$  nicht mit der bereits geschilderten MeOH-Fällungs-Methode durchgeführt werden (vgl. Kapitel.3.1.1.1). Um das gewünschte Produkt zu erhalten, wurde zu einer THF-Lösung von MnReHP bei tiefen Temperaturen ein Äquivalent *n*-BuLi zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und mit einer Lösung aus einem Äquivalent  $\text{ClAuP}(\text{PhF})_3$  und  $\text{HPPH}_2$  tropfenweise versetzt. Die chromatographische Produktaufarbeitung der Reaktionslösung ergab 46 % des gewünschten Produktes  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{ax-HPPH}_2)$ . Die relativ geringe Ausbeute - analoge Dirheniumprodukte wurden in Ausbeuten bis 70 % erhalten - ist durch den nicht zu vermeidenden Kontakt mit der chromatographischen Trennphase zu erklären. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{HPPH}_2$  zeigt bei -14.1 ppm ein Doppeldoublett mit einer  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung des  $\text{HPPH}_2$ -Liganden von 21 Hz mit der Phosphidobrücke und einer  $^3J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 7.4 Hz zum am Gold koordinierten  $\text{P}(\text{PhF})_3$ . Das Signal des endständigen Phosphans am Gold erscheint mit einem Singulett bei 72.5 ppm und die Phosphidobrücke mit einem Singulett bei 193.1 ppm. Bei der analogen Dirheniumverbindung  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{HPPH}_2$  sind demgegenüber alle Kopplungen aufgelöst. In der homologen Dirheniumverbindung  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{HPPH}_2$  erscheint das endständige  $\text{HPPH}_2$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei -14.1 ppm. Ein axiales  $\text{HPPH}_2$  am Manganatom wird bei 48.5 ppm erwartet [91]. Daraus ist ersichtlich, daß die Substitution am Re-atom erfolgt ist. Weiterhin zeigt der endständige  $\text{HPPH}_2$ -Ligand im MnRe-Produkt alle Kopplungen, was ein weiterer Beweis für die Annahme der Substitution am Rhenium- und nicht am Mangan-Atom ist. Das gekoppelte  $^{31}\text{P}$ -NMR-

Spektrum von  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{HPPh}_2$  zeigt die erwartete Aufspaltung des endständigen  $\text{HPPh}_2$ -Liganden von 346 Hz, die auch im  $^1\text{H-NMR}$ -Signal des Protons dieses Liganden bei 5.8 ppm wiederzufinden ist. Das  $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektrum der Verbindung zeigt die für die Punktgruppe  $C_1$  erwarteten sieben Bandenlagen.

### 3.1.2.5 Photochemische Umsetzung von $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{HPPh}_2$ zum Metallatetrahedran $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6$

Um nun die gewünschten doppelt-phosphidoverbrückten Metallatetrahedrane mit Mn-Re-Bindung zu erhalten, wurde  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{HPPh}_2$  in analoger Vorgehensweise zu den oben beschriebenen Dirhenium-Verbindungen in Gegenwart von DBU bestrahlt und mit einem Äquivalent  $\text{ClAuP}(\text{PhF})_3$  umgesetzt. Wegen der bekannten Lichtempfindlichkeit der Anionen wurde auf eine Isolierung der aus den Umsetzungen des Dirheniumsystems bekannten Zwischenstufe  $\text{DBUH}^+[\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6]$  verzichtet und die Bestrahlung mit DBU und gleichzeitiger Zugabe der Goldverbindung durchgeführt, um das entstehende Anion sofort in den stabileren vierkernigen Cluster umzuwandeln (Abbildung 29). Die Bestrahlung wurde unter  $\nu(\text{CO})$ -IR-Kontrolle so lange durchgeführt, bis das Edukt nicht mehr nachweisbar war. Die aufgrund der großen Zersetzung schwarze Lösung wurde dickschichtchromatographisch gereinigt. Da sich der Zielcluster  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6$  - ebenso wie die analog aufgebauten  $\text{Re}_2$ -Metallatetrahedrane mit zwei Phosphidobrücken - auf der Festphase zersetzt (zusätzlicher Zersetzungsfaktor eine polare Mn-Re-Bindung), wurde die chromatographische Trennung abgebrochen, sobald sich eine orangefarbene Fraktion zeigte. Diese wurde sofort eluiert und spektroskopisch charakterisiert. Es handelt sich um das gewünschte Metallatetrahedran  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6$  in 10%-iger Ausbeute. Im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum sind die beiden aufgrund der geringen Unterschiedlichkeit der Phosphidobrücken praktisch identischen  $\text{P}(\text{PhF})_3$ -Signale als Singulett bei 55.9 ppm zu finden. Dies ist ein typischer Bereich für solche Verbindungen, so liegt beispielweise in der analogen Dirheniumverbindung  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6$  das Signal der  $\text{PPh}_3$ -Liganden als breites Singulett bei 57 ppm und die zu erwartende Kopplung der  $\text{PPh}_3$ -Signale untereinander ist nicht aufgelöst. Diese Brücken scheinen einander zu ähnlich zu sein, um eine Differenzierung zu bewirken. In  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6$  liegen die Phosphidobrücken bei 82.9 ( $\mu\text{-PPh}_2$ ) und 104.5 ppm ( $\mu\text{-PCy}_2$ ) und zeigen jeweils eine Kopplung von 43 Hz. Diese ist deutlich

größer als in der analogen Verbindung  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6$ , wo die Kopplung der beiden Brückenliganden untereinander 22 Hz beträgt.

Das  $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektrum von  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6$  zeigt mit fünf Absorptionsbandenlagen aufgrund der geringeren Symmetrie eine Bande mehr als die  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6$ .

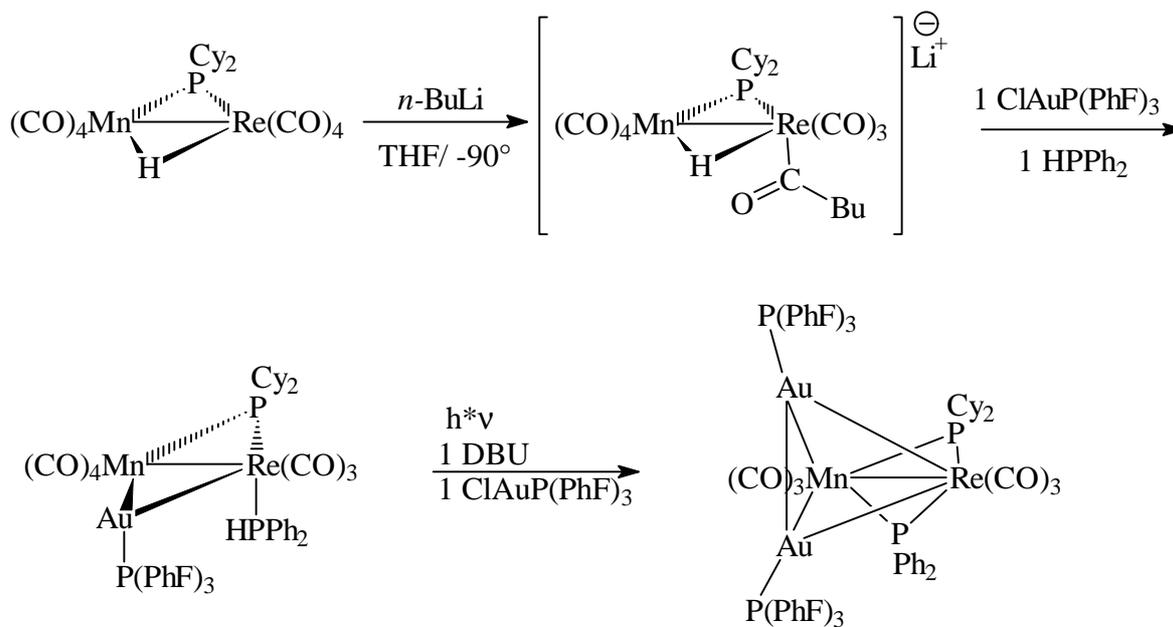


Abbildung 29: Darstellung von  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6$

Das Unbefriedigende dieser Umsetzung ist die geringe Ausbeute an vierkernigem Cluster. Ebenso ist eine schrittweise Synthese zu einem Au-Ag-Cluster nicht möglich. Um eine  $\text{AuPR}_3$ -Einheit gegen z.B. eine  $\text{AgPR}_3$ -Einheit auszutauschen, müsste zuerst das Tetrahedran mit zwei  $\text{AuPR}_3$ -Einheiten  $\text{MnReAu}_2$  dargestellt werden. Durch Umsetzung mit einem Äquivalent  $\text{RLi}$  würde es dann möglich sein, selektiv ein  $\text{AuPR}_3$  aus dem Cluster zu entfernen [43], um diesen letztlich mit  $\text{ClAgPPh}_3$  zum gewünschten Metallatetrahedran umzusetzen. Das eigentliche Problem bei dieser Methode ist jedoch, genügend  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6$  zu gewinnen.

Aus diesem Grund wurde vorerst auf acylverbrückte Cluter ausgewichen (Beschreibung der Experimente in Kapitel 3.2), um festzustellen, ob vier unterschiedliche Metallatome überhaupt stabil sind, oder ob die Polarität des Moleküls zu groß wird.

### 3.1.2.6 Experimente zur Darstellung von $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}$

Das Salz  $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$  reagiert mit einem Äquivalent  $\text{ClAuPPh}_3$  zum bekannten, stabilen Cluster  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}$  mit endständigem Cl-Liganden. Es war zu klären, ob dieser Cluster auch mit MnRe-Bindung existiert. Dazu wurde  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  wie oben beschrieben bei tiefer Temperatur und unter Lichtausschluß mit einem Äquivalent *n*-BuLi und nach Erreichen von Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten  $\text{ClAuP}(\text{PhF})_3$  versetzt. Eine dickschichtchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsansatzes ergab 29 %  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  und 6 %  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$ . Schon das Auftreten des fünfkernigen Clusters deutet auf Zersetzungsprozesse in der Lösung hin. So dürfte das Fehlen der angestrebten Clusterbildung darauf zurückzuführen sein, daß zwei polare Bindungen, wie die Mn-Re-Bindung und die Re-Cl-Bindung in Nachbarschaft eine geringe Aktivierungsbarriere gegenüber einem Zerfall haben.

### 3.1.3 Kenntnisstand zur Gewinnung von doppelt-phosphidoverbrückten Dimangan-Metallatetrahedranen

Das Edukt  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  ist gut zugänglich und auch das Folgeprodukt  $\text{Mn}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  wird in guten Ausbeuten erhalten. Daher sollte untersucht werden, ob Reaktionssysteme mit Mn-Mn-Bindung als Modellsystem für solche mit Mn-Re-Bindung dienen können.

Umsetzungen mit  $\text{Mn}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  und einem Äquivalent PhLi sind bisher mechanistisch nicht gelöst worden, da in früheren Studien lediglich mit der doppelt molaren Menge PhLi Umsetzungen durchgeführt wurden [41, 88]. Auch wurde damals die extreme Lichtempfindlichkeit der anionischen Zwischenstufen solcher Reaktionen nicht beachtet. Um dieses nachzuholen wurde  $\text{Mn}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  mit einem Äquivalent PhLi unter Lichtausschluß bei  $-90^\circ$  in THF umgesetzt. Die Lösung färbte sich sofort tiefrot. Nachdem die Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht hatte, wurde sie tropfenweise mit einer Lösung aus je einem Äquivalent  $\text{ClAuP}(\text{PhF})_3$  und  $\text{P}(\text{PhF})_3$  als Abfangreagenzien versetzt und dickschichtchromatographisch aufgearbeitet. Bei dieser Aufarbeitung der Komponenten waren deutliche Spuren von Zerfallsprodukten erkennbar. In der ersten Fraktion fand sich ein Gemisch aus Edukt und  $\text{Mn}_2(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  im Verhältnis von ca. 1:4; d.h. ca. 10 % Ausbeute an Edukt und ca. 20 % Ausbeute an  $\text{Mn}_2\text{Au}$ -Dreiring. Als zweite Fraktion konnten 17 % des Ligandensubstitutionsproduktes  $\text{Mn}_2(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{P}(\text{PhF})_3$  isoliert werden. Die bezeichneten Komponenten in beiden Fraktionen konnten einwandfrei anhand ihrer spektroskopischen Daten identifiziert werden.

Durch Spektrenvergleich mit dem analogen  $\text{Mn}_2\text{Au}$ -Dreiringkomplex  $\text{Mn}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_8$  [23, 93] wurde  $\text{Mn}_2(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  charakterisiert. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist das  $\text{P}(\text{PhF})_3$  bei 61.3 ppm als Singulett und die Phosphidobrücke bei 250.1 ppm ebenfalls als Singulett zu erkennen. Das  $\text{Mn}_2(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{P}(\text{PhF})_3$  ist durch Vergleich mit der analogen Verbindung  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{P}(\text{PhF})_3$  charakterisiert worden. Es liegen drei charakteristische Signalgruppen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (jeweils Singuletts) vor: Bei 61.4 ppm erscheint das am Gold substituierte  $\text{P}(\text{PhF})_3$ , bei 79.6 ppm das endständige  $\text{P}(\text{PhF})_3$  und die Phosphidobrücke bei 233.7 ppm.

Der Mechanismus des  $\text{PhLi}$ -Angriffs auf  $\text{Mn}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  ist somit ähnlich dem bei  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ . Es tritt sowohl Deprotonierung (zu ca. 20%) als auch ein nucleophiler Angriff am Carbonyl-Kohlenstoff (Abbildung 28 in Kapitel 3.1.2.2 und dortige Diskussion) auf. Der Prozentsatz dieses Angriffes dürfte bei 50 - 70 % liegen, obwohl nur 17%  $\text{Mn}_2(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{P}(\text{PhF})_3$  (das Folgeprodukt aus dem nucleophilen Angriff) isoliert werden konnten, da letztere Verbindung sich offenbar zu einem großen Prozentsatz auf der festen Kieselgel-Trennphase bei der Aufarbeitung zu zersetzen scheint. Für einen Anteil von ca. 60 % an nucleophilem Angriff spricht außerdem die erhaltene Menge an acylverbrückten vierkernigen Cluster  $\text{Mn}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Ph})\text{O})(\text{CO})_6$  von 61%, der aus einem zweifachen nucleophilen Angriff von  $\text{PhLi}$  und nachfolgender Umsetzung mit zwei Äquivalenten  $\text{ClAuPPh}_3$  hervorgeht.

Der Reaktionsablauf zwischen  $\text{Mn}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  und einem Äquivalent  $\text{PhLi}$  verläuft somit praktisch analog zu dem von  $\text{MnReHP}$ , allerdings insgesamt mit geringerer Selektivität, deutlich schlechteren Produktausbeuten und einer deutlich geringeren Stabilität der erhaltenen Produkte. So überraschte es nicht, daß der Versuch, einen mit einem sekundären Phosphan substituierten  $\text{Mn}_2\text{Au}$ -Dreiring als Precursorkomplex für doppelt-phosphidoverbrückte  $\text{Mn}_2\text{Au}_2$ -Metallatetrahedrane darzustellen, fehlschlug.

Die geschilderten Umsetzungsergebnisse stellen keine Ermutigung dar, die Dimanganreaktionssysteme als Modell für  $\text{MnRe}$ -Reaktionssysteme zu nutzen.

### 3.2 Metallatetrahedrane mit zwei unterschiedlichen Brückenliganden vom Typ $\text{MnRe}(\text{AuPR}_3)(\text{ML})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$ (ML = AuPR<sub>3</sub>, HgMoCp(CO)<sub>3</sub>; R = Ph, PhF)

Da die Ausbeuten des doppelt-phosphidoverbrückten Systems mit MnRe-Bindung nicht ausreichend für weiterführende Metallaustauschexperimente sind, wurde ein Reaktionssystem gesucht, daß über weniger Stufen und in besserer Ausbeute die Titelverbindungen zugänglich macht.

Weil mit dem System  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy})_2$  nur wenige Erfahrungen vorhanden waren [92], mußte erst in Anlehnung an  $\text{Re}_2\text{HP}$ -Systeme ein präparativer Weg zu Metallatetrahedranen in diesem System gefunden werden. Da acylverbrückte Metallatetrahedrane sowohl mit Dirhenium- als auch Dimanganbindung bekannt sind [41], wurden diese gewählt.

#### 3.2.1 Darstellung von Metallatetrahedranen mit MnReAu<sub>2</sub>-Core ohne Lichtausschluß

In ersten Umsetzungen war zu klären, nach welchem Reaktionsmechanismus das Grundsystem reagiert und welche Cluster mit Mn-Re-Bindung überhaupt existieren.

Dazu wurde das Edukt MnReHP in THF gelöst und bei -90°C mit zwei Äquivalenten *n*-BuLi tropfenweise versetzt. Der Reaktionsansatz verfärbte sich während des Erwärmens auf Raumtemperatur von hellgelb über braun nach tiefgrün. Diese Beobachtung legt nahe, daß in der Lösung während des Auftauens drastische Veränderungen stattfinden. Nach Zugabe von zwei Äquivalenten ClAuPPh<sub>3</sub> wurde die Reaktionsmischung dickschichtchromatographisch aufgearbeitet. Die Fraktion mit dem höchsten R<sub>f</sub>-Wert bestand aus 24 %  $\text{MnRe}(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ , die nächste aus 34 % Isomergemisch des gewünschten Metallatetrahedrans  $\text{MnRe}(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$ . Darüber hinaus waren sieben weitere Fraktionen, die aufgrund der geringen Substanzmenge nicht charakterisiert wurden, vorhanden. Der fünfkernige Cluster  $\text{MnRe}(\text{AuPPh}_3)_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$  wurde ebenfalls in Spuren isoliert.

Die Charakterisierung der Produkte erfolgte für den MnReAu-Dreiringkomplex  $\text{MnRe}(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  und den pentanuklearen Cluster  $\text{MnRe}(\text{AuPPh}_3)_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$  anhand des Spektrenvergleiches mit den analogen Verbindungen  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  und  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$  (vgl. Kapitel 3.1.2.1). Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von  $\text{MnRe}(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$  zeigt zwei Signale als Singulets bei  $\delta = 195.8$  und bei  $\delta = 157.6$  für die Phosphidobrücken. Die Lagen der Signale

von AuPPh<sub>3</sub> bei 63.7 und 56.2 ppm erscheinen auch als Singulets. Sie sind für beide Isomere identisch, während sich die Phosphidbrücken deutlich unterschiedlichen chemische Verschiebungen aufwiesen. Ein Vergleich mit der Lage der Brückenatome im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von  $\delta = 157.4$  in Re<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -PCy<sub>2</sub>)( $\mu$ -C(Me)O)(CO)<sub>6</sub> [94] und  $\delta = 246.1$  in Mn<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -PCy<sub>2</sub>)( $\mu$ -C(Me)O)(CO)<sub>6</sub> [93] gibt Aufschluß über die Art der Isomere: Von der Acylbrücke koordiniert das Sauerstoffatom zum Manganatom im Isomer A [ $\delta(\mu\text{-P}) = 195.8$ ] während im Isomer B [ $\delta(\mu\text{-P}) = 157.6$ ] diese Verknüpfung zum Rheniumatom erfolgt. Das abgeschätzte Verhältnis der Isomeren ist nach Integration der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren ca. 100 A / 5 B.

Um mehr Einblick in das Reaktionsgeschehen zu erhalten, wurde diese Umsetzung mit verschiedenen Alkyllithiumorganylen und stets mit ClAuP(PhF)<sub>3</sub> durchgeführt. Die zugehörigen Umsetzungsergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengestellt. Bei dem Wechsel von ClAuPPh<sub>3</sub> zu ClAuP(PhF)<sub>3</sub> konnte als weiteres Produkt MnRe(AuP(PhF)<sub>3</sub>)( $\mu$ -PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>P(PhF)<sub>3</sub> isoliert werden.

RLi, R =	ClAuPR', R' =	MnReAu	MnReAu-PR <sub>3</sub>	MnReAu <sub>2</sub>	I <sub>A</sub> : I <sub>B</sub>
<i>n</i> -Bu	PPh <sub>3</sub>	24 %	---	34 %	100 : 5
Me	PPh <sub>3</sub>	30 %	---	8 %	100 : 50
N( <i>i</i> -prop) <sub>2</sub>	PPh <sub>3</sub>	30 %	---	5 %	nur B
Ph	PPh <sub>3</sub>	45 %	---	---	---
<i>n</i> -Bu	P(PhF) <sub>3</sub>	36 %	18 %	29 %	100 : 15
Me	P(PhF) <sub>3</sub>	47 %	17 %	13 %	100 : 50
Ph	P(PhF) <sub>3</sub>	48 %	20 %	7 %	---

Tabelle 15: Ausbeuten in Abhängigkeit von R und R' und Isomerenverhältnisse<sup>1</sup>

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, das mit *n*-BuLi und P(PhF)<sub>3</sub> die besten Resultate erzeugt wurden. Das Phosphan P(PhF)<sub>3</sub> scheint Produkte mit Mn-Re-Bindung zu stabilisieren weil weniger Zersetzungsprodukte auftraten. Bei der Analyse der Produktverteilung in Abhängigkeit von den Alkyllithiumreagenzien fällt auf, daß MeLi, PhLi und LDA jeweils einen hohen Anteil an MnReAu-Dreiringkomplexen und einen geringen bis gar keinen Anteil Metallatetrahedran ergeben. Offensichtlich bevorzugen diese Reagenzien die Deprotonierung

<sup>1</sup> In Tabelle 15 sind die Verbindungen folgendermaßen gekennzeichnet: MnReAu: MnRe(AuPR'<sub>3</sub>)( $\mu$ -PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub>, MnReAu-PR<sub>3</sub>: MnRe(AuPR'<sub>3</sub>)( $\mu$ -PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>PR'<sub>3</sub>, MnReAu<sub>2</sub>: MnRe(AuPR'<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -PCy<sub>2</sub>)( $\mu$ -C(R)O)(CO)<sub>6</sub>.

des MnReHP-Systems und nicht den nucleophilen Angriff, der zum Metallatetrahedran führt (Abbildung 28).

Der beobachteter Zerfall bei solchen Umsetzungen legte die Frage nahe, ob die Zersetzung nicht nur auf der DC-Platte, sondern auch in der Lösung stattfindet. Hinweise darauf resultieren aus dem beobachteten vielfältigen Farbwechsel in der Lösung beim Auftauen auf Raumtemperatur - vor der ClAuPR<sub>3</sub>-Zugabe - als auch aus dem Vorhandensein von zwei isomeren Metallatetrahedranen, von denen eines im Überschuß vorliegt. Auch die intensive Färbung der Lösung nach RLi-Zugabe deutete darauf hin, daß die Lösungen ein breites Spektrum des sichtbaren Lichtes absorbieren. Als mögliche Ursache lagen deshalb photoinduzierte Zersetzungsreaktionen nahe. Daraufhin wurden solche Umsetzungen unter Lichtausschluß wiederholt. Weiterhin wurden zur chromatographischen Trennung der Komponenten kommerziell erworbene Dickschichtplatten eingesetzt, um insbesondere einen Zerfall der Produkte aufgrund des hohen Gipsanteils der selbst gefertigten Trennplatten zu minimieren.

### 3.2.2 Darstellung von Metallatetrahedranen mit MnReAu<sub>2</sub>-Core unter Lichtausschluß

Unter ansonsten analogen Reaktionsbedingungen wie oben wurde MnReHP mit zwei Äquivalenten *n*-BuLi und nachfolgend zwei Äquivalenten ClAuP(PhF)<sub>3</sub> unter Lichtausschluß umgesetzt. Nach der dickschichtchromatographischen Aufarbeitung konnten 53 % an isomerenreinem (Isomer A) Metallatetrahedran MnRe(AuP(PhF)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ-C(Bu)O)(CO)<sub>6</sub> isoliert werden. Als einzige weitere Fraktion wurde ein Gemisch aus Edukt und MnRe(AuP(PhF)<sub>3</sub>)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub> (20 mg) spektroskopisch detektiert.

Weiterhin wurde die Synthese des schon bekannten vierkernigen Mangan-Clusterkomplexes Mn<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ-C(Ph)O)(CO)<sub>6</sub> [88] analog zu den dort angegebenen Reaktionsbedingungen, nur unter Lichtausschluß wiederholt. Die Ausbeute wurde dadurch von 4 auf 61 % angehoben. Hieraus sind nachstehende Schlußfolgerungen möglich:

- a) Anionen von MnReHP sind extrem lichtempfindlich und zersetzen sich in der Reaktionslösung photoinduziert. Wenn dieses geschieht, ist stets fünfkernige Cluster MnRe(AuPR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>6</sub> als brombeerfarbene Fraktion auf der DC-Platte vorhanden.

- b) Der nucleophile Angriff des RLi-Reagenzes ist stark abhängig vom Rest R. Die besten Resultate wurden für R = *n*-Bu - dem stärksten Nucleophil - erzielt.
- c) Das Vorhandensein der beiden Isomeren Metallatetrahedrane ist auf Zersetzungsprozesse in der Reaktionslösung zurückzuführen.

Der Mechanismus der Bildung von  $\text{MnRe}(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$  ist in Abbildung 30 aufgezeigt. Er wurde in Anlehnung an den Mechanismus im analogen Dirheniumsystem unter Berücksichtigung der für das MnRe-System erhaltenen Beobachtungen in Anlehnung an das  $\text{Re}_2$ -System [43] erstellt.

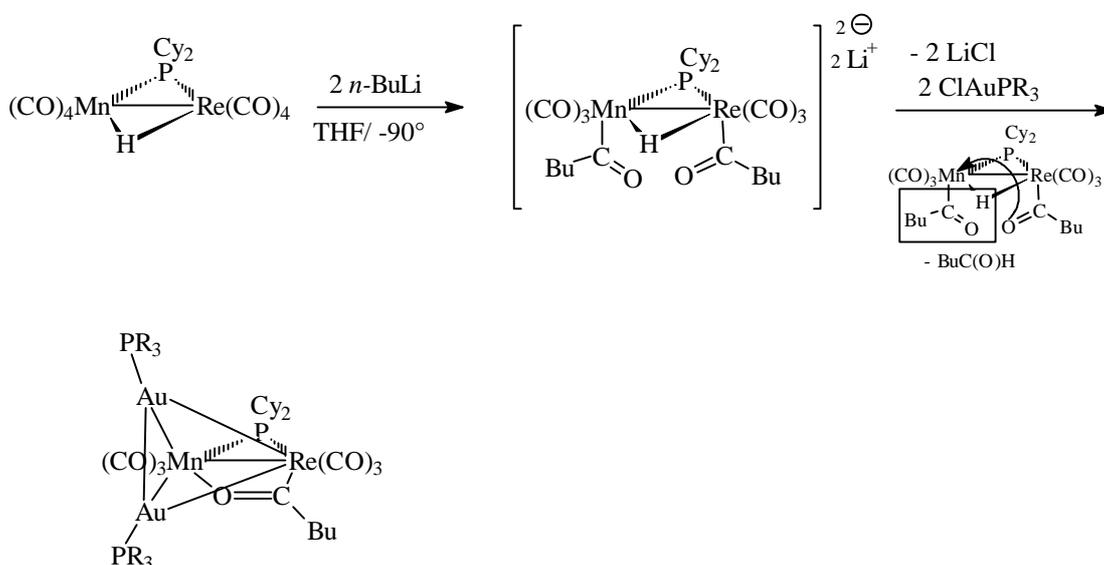


Abbildung 30: Mechanismus der Bildung von  $\text{MnRe}(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$

Die cis-Stellung des Dianions ist analog zum  $\text{Re}_2$ -System vermutet [43]. Die Brücke wird bevorzugt zum Mn-Atom geschlossen. Vermutlich ist dafür die geringere Stabilität einer Mn-C-Bindung gegenüber einer Re-C-Bindung entscheidend, da beide Übergangsmetalle eine ausgeprägte Oxophilie aufweisen.

### 3.2.3 Darstellung von Metallatetrahedranen mit MnReAuHg-Core unter Lichtausschluß

Nachdem die Synthese von Metallatetrahedranen mit MnReAu<sub>2</sub>-Core optimiert wurde, sollte als nächstes eine solche für vier verschieden Metallatomarten entwickelt werden. Bisherige Erfahrungen begünstigen die Wahl eines Ag- und Hg-Atoms als viertes Metallatom. In einer ersten Umsetzung wurde daher zum in THF-Lösung in situ erzeugten Acyldianion  $\text{Li}_2[\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6(\text{C}(\text{Bu})\text{O})_2]$  unter Lichtausschluß nacheinander mit einem Äquivalent  $\text{ClAuPPh}_3$  und einem Äquivalent  $\text{ClAgPPh}_3$  vereinigt. Die chromatographische Produktaufarbeitung der Reaktionslösung lieferte jedoch ausschließlich  $\text{MnRe}(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$  in 30 % Ausbeute. Das <sup>31</sup>P-NMR Spektrum dieser Fraktion ließ das erhoffte  $\text{MnRe}(\text{AuPPh}_3)(\text{AgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$  nicht einmal in Spuren erkennen. Dieser Befund läßt nur eine Schlußfolgerung zu: Nach dem Zutropfen des ersten Äquivalents  $\text{ClAuPPh}_3$  bildete sich, in Analogie zur Umsetzung von  $\text{Li}_2[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6(\text{C}(\text{Bu})\text{O})_2]$  mit  $\text{ClAuPPh}_3$ , die anionische Zwischenstufe  $\text{Li}[\text{MnRe}(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6]$ . Diese kondensiert mit  $\text{ClAgPPh}_3$  zu  $\text{MnRe}(\text{AuPPh}_3)(\text{AgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$ . Dieser Cluster unterliegt einer Symmetriesierungsreaktion zu  $\text{MnRe}(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$  und  $\text{MnRe}(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$ . Aus dieser Produktpalette zerfällt der Disilbercluster. Diese Hypothese bot sich aufgrund früherer Beobachtungen zur Gewinnung von  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{AgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$  auf analoge Art und Weise [83] an. Dabei lagen vier Produkte in der Reaktionslösung vor:  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{AgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$  ( $\text{AuPPh}_3$  trans zur  $\mu\text{-PCy}_2$ -Gruppe),  $\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$  ( $\text{AgPPh}_3$  trans zur  $\mu\text{-PCy}_2$ -Gruppe),  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$  und  $\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$ . Zur Entstehung konnte bewiesen werden, daß sich in einer Reaktionslösung, die anfangs aus einem 1:1 Gemisch von  $\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$  und  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$  bestand, nach längerer Rührdauer zu einem Gleichgewicht die bezeichneten vier Produkte vorlagen. Im Falle der obigen Synthese zerfallen wohl primär die MnReAg<sub>2</sub>-Metallatetrahedrane. Diese werden permanent aus den MnReAuAg-Isomeren nachgebildet, so daß am Ende nur MnReAu<sub>2</sub> zurückbleibt.

Demzufolge ist das  $\text{AgPPh}_3$ -Fragment zum Aufbau der angestrebten Zielverbindung ungeeignet. Es mußte ein Metallfragment mit besseren Stabilisierungseigenschaften gefunden werden. Neuere Untersuchungen hatten gezeigt, daß es möglich ist, mit Hilfe der Verbindung

$\text{ClHgMoCp}(\text{CO})_3$  das Tetrahedran  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$  aufzubauen. Zwar trat auch hier ein zweites regioisomeres Produkt  $\text{Re}_2(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$  auf, jedoch liegt das Isomerenverhältnis bei 9:1, was die hohe Regioselektivität dieser Clusterbildung unterstreicht. Zudem waren in der Reaktionslösung weder Cluster mit  $\text{Re}_2\text{Au}_2$ - noch mit  $\text{Re}_2\text{Hg}_2$ -Gerüst nachweisbar [43]. Für das MnRe-Reaktionssystem wurde nun analog zum zitierten  $\text{Re}_2$ -System verfahren: Zu einer Lösung von in situ dargestelltem  $\text{Li}_2[\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6(\text{C}(\text{Bu})\text{O})_2]$  wurde bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß zuerst ein Äquivalent  $\text{ClHgMoCp}(\text{CO})_3$ , dann ein Äquivalent  $\text{ClAuPR}_3$  ( $\text{R} = \text{PhF}, \text{Et}, \text{Cy}, o\text{-Tolyl}$ ) zugetropft und die Reaktionslösung 15 Minuten gerührt. Die dickschichtchromatographische Produktaufarbeitung solcher Reaktionslösungen lieferte jeweils eine orangefarbene Fraktion. Auf der Startlinie der Chromatographieplatten verblieb ein schwarzes Zerfallsprodukt. Die gemessenen spektroskopischen Daten der orangefarbenen Fraktionen belegten, daß es sich jeweils um das angestrebte Metallatetrahedran handelte. Anhand der  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren ist leicht ersichtlich, daß sich auch hier zwei Isomere gebildet hatten (Abbildung 31).

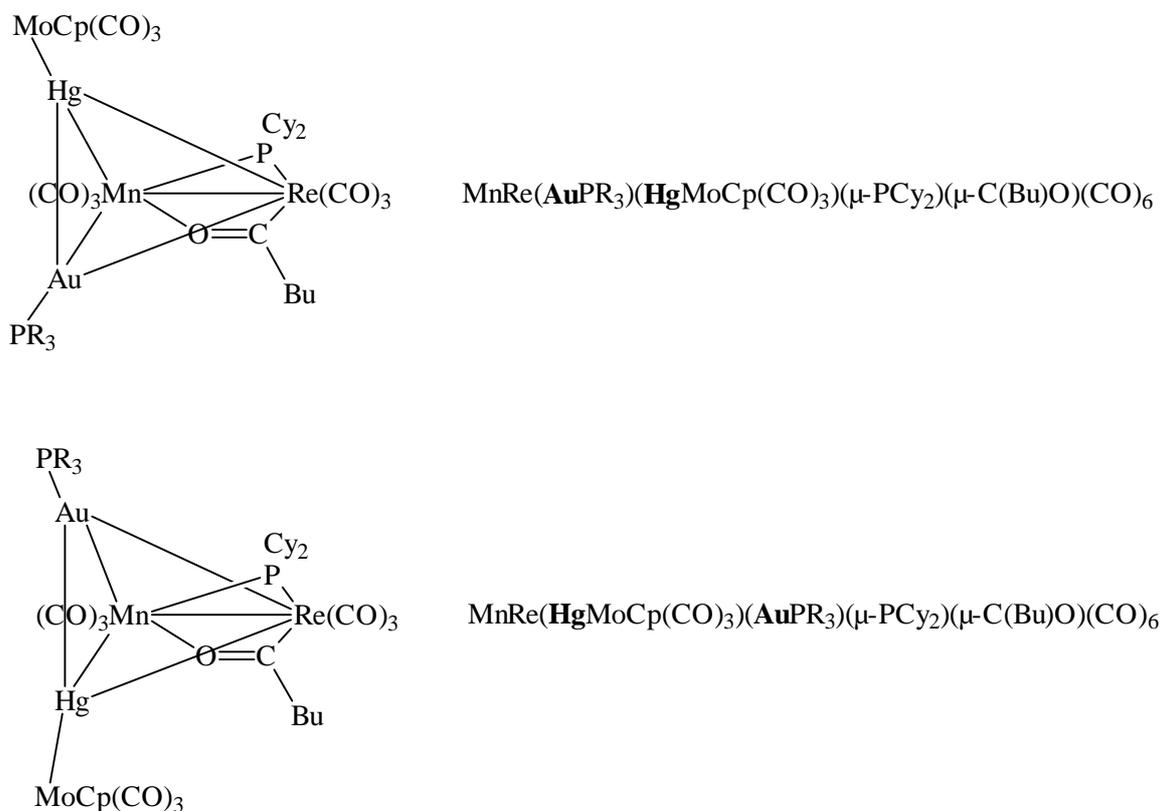


Abbildung 31: Isomere von acylverbrückten Metallatetrahedranen mit MnReAuHg-Core

In Tabelle 16 sind die wichtigsten spektroskopischen Daten der neuen Verbindungen zusammengestellt.

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ -IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )	
		Isomer 1	Isomer 2
<b>I</b>	2009 w, 1986 vs, 1907 s (breit).	59.8 (d, $^3J_{\text{PP}} = 10$ Hz, 1P, $\text{PPh}_3$ ); 153.8 (d, $^3J_{\text{PP}} = 10$ Hz, 1P, $\mu\text{-P}$ ).	68.2 (d, $^3J_{\text{PP}} = 10$ Hz, 1P, $\text{PPh}_3$ ); 150.2 (d, $^3J_{\text{PP}} = 10$ Hz, 1P, $\mu\text{-P}$ ).
<b>II</b>	2007 vw, 1997 sh, 1982 vs, 1969 s, 1932 sh, 1901 s, 1888s.	55.0 (s(breit), 1P, $\text{P}(\text{PhF})_3$ ); 197.2 (s, 1P, $\mu\text{-P}$ ).	55.0 (s (breit), 1P, $\text{P}(\text{PhF})_3$ ); 191.5 (s, 1P, $\mu\text{-P}$ ).
<b>III</b>	2005 vw, 1995 s, 1980 sh, 1967 vs, 1893 s (breit).	51.1 (d, $^3J_{\text{PP}} = 27$ Hz, 1P, $\text{PEt}_3$ ); 191.6 (s, 1P, $\mu\text{-P}$ ).	57.7 (s, 1P, $\text{PEt}_3$ ); 196.1 (s, 1P, $\mu\text{-P}$ ).
<b>IV</b>	1996s, 1980 sh, 1967vs, 1898 sh, 1888s.	72.1 (s, 1P, $\text{PCy}_3$ ); 195.8 (s, 1P, $\mu\text{-P}$ ).	72.2 (s, 1P, $\text{PCy}_3$ ); 190.4 (s, 1P, $\mu\text{-P}$ ).
<b>V</b>	1996 s, 1967 vs, 1891s, 1839 m.	31.2 (s, 1P, $\text{P}(o\text{-Tolyl})_3$ ); 188.6 (s, 1P, $\mu\text{-P}$ ).	32.1 (s, 1P, $\text{P}(o\text{-Tolyl})_3$ ); 196.5 (s, 1P, $\mu\text{-P}$ ).

Tabelle 16: Spektroskopische Daten<sup>2</sup>

Ein Vergleich der aufgelisteten Meßwerte der jeweiligen spektroskopischen Methode belegt die große Ähnlichkeit aller isolierten Clusterkomplexe. Die im Vergleich zu Metalltetrahedranen mit Dirheniumfragment komplexeren IR-Spektren beruhen auf der höheren Asymmetrie des MnRe-Systems. Erwartungsgemäß sind die  $\nu(\text{CO})$ -IR-Bandenlagen der Clusterkomplexe mit MnRe-Bindung zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Deutlich unterscheiden sich die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten. Während sich beim Dirhenium-Metalltetrahedran die chemische Verschiebung der am Gold koordinierten  $\text{PPh}_3$ -Liganden sehr deutlich ( $\Delta\delta = 8.4$ ) und die chemische Verschiebung der  $\mu\text{-PCy}_2$ -Liganden nur gering ( $\Delta\delta = 3.6$ ) unterscheidet, liegen diese Verhältnisse beim MnRe-System reziprok. Letzteres weist eine geringe chemischen Verschiebungen der am Gold koordinierten Phosphane beim Vergleich beider Isomere auf ( $\Delta\delta = 0$  bis 6.6), während sich die chemischen Verschiebungen der  $\mu\text{-PCy}_2$ -Liganden deutlicher ( $\Delta\delta = 4.5$  bis 8.9) unterscheiden. Dieser Effekt sollte auf der hohen Polarität der Mn-Re-Bindung beruhen, welche sich stärker auf direkt verbrückende ( $\mu\text{-PCy}_2$ ) als auf endständige Liganden ( $\text{PR}_3$ ) auswirken sollte. Trotzdem erlauben die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren keine Aussage über die Zuordnung der beiden Isomeren, weil das Mn-Atom einen

Großteil aller denkbaren Kopplungen unterdrückt. Deshalb erscheinen fast alle Signale als Singulett. Erst wenn zukünftig die Kristallisation eines der beiden Isomeren einschließlich der röntgenographischen Strukturaufklärung gelingt, wird eine Zuordnung der NMR-Daten möglich. Die gemessenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Metallatetrahedrane mit Mn-Re-Bindung waren mit kleinen Stoffmengen  $\text{ClAuPR}_3$  verunreinigt.

Dieses bilden sich durch den nicht vollständig zu entfernenden Chloridgehalt des Trennmittels [44]. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aller neuen Cluster sind die Cp-Protonen, die die Anwesenheit der  $\text{HgMoCp}(\text{CO})_3$ -Einheit im Cluster bestätigen, im Bereich von 5.3 bis 5.45 ppm zu finden. In Tabelle 17 sind die gemäß Integration der Brückenphosphorsignale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum gefundenen Isomerenverhältnisse wiedergegeben.

R	Isomerenverteilung
Et	1 : 1.3
PhF	1 : 6.1
Cy	1 : 2.7
<i>o</i> -Tolyl	1 : 4.1

Tabelle 17: Isomerenverteilung der Cluster  $\text{MnRe}(\text{AuPR}_3)(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$

Danach begünstigen Phophane mit aromatischen Resten einen größeren Isomerenüberschuß als Alkylphosphane und innerhalb einer Gruppe der Alkylphosphane wird das gleiche durch ein Anwachsen des Kegelwinkels begünstigt. In der Gruppe der Arylphosphane wirkt sich dagegen ein kleinerer Kegelwinkel positiv auf die Isomerenverteilung aus. Für die Isomerenverteilung ist ein komplexes Wechselspiel sowohl sterischer als auch elektronischer Faktoren verantwortlich.

Analoge Versuche zur Darstellung von Metallatetrahedranen des Typs  $\text{Mn}_2(\text{AuPR}_3)(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$  schlugen fehl. Offensichtlich sind solche Dimangan-Clusterkomplexe nicht stabil. Damit gilt, daß die Stabilität eines  $\text{MnReAuHg}$ -Metallatetrahedrans durch das Re-Atom eine entscheidende Unterstützung erfährt.

<sup>2</sup>  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$  **I** [43] bzw.  $\text{MnRe}(\text{AuPR}_3)(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$  (R = PhF **II**, Et **III**, Cy **IV**, *o*-Tolyl **V**)

#### 4 Zwei- und vierfach verbrückende Phosphorligandenatome in vierkernigen Clusterkomplexen mit Mangan- Rhenium- und Goldgerüstatomen

##### 4.1 $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$ (R = Cy, Ph, Et, $\text{Ph}_2\text{Men}$ )

##### 4.1.1 Darstellung von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$

Ursprünglich war geplant (Abbildung 32), ein doppelt-phosphidoverbrücktes Tetrahedran mit einer weiteren H-Funktionalität, analog zu an früherer Stelle in dieser Arbeit besprochenen Systemen (Kapitel 3), an einer Phosphidobrücke zu synthetisieren.

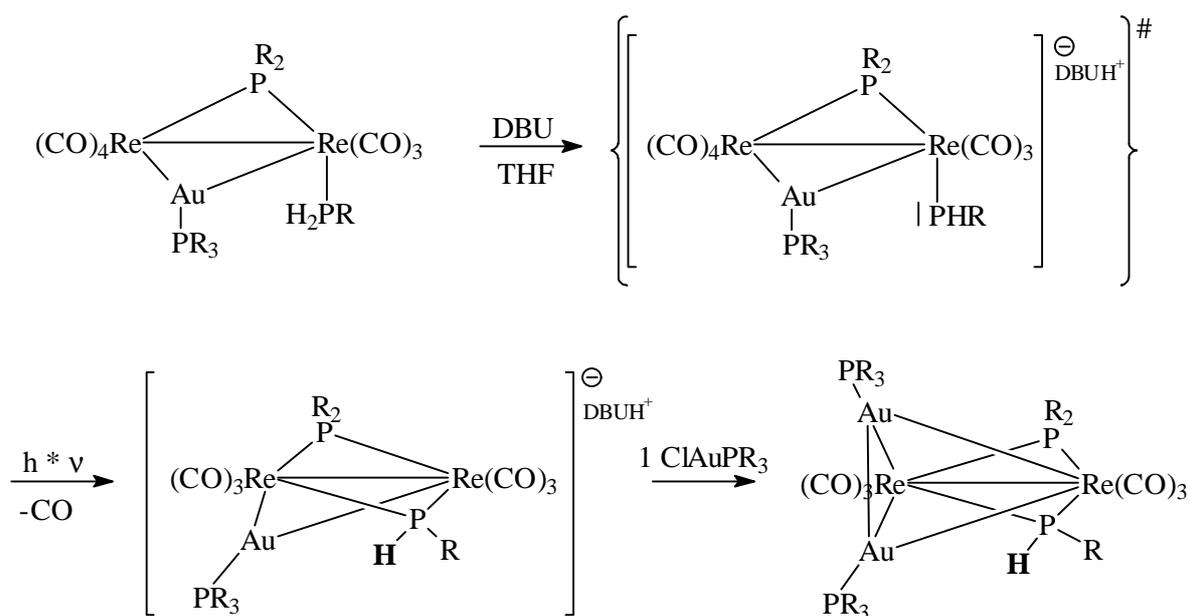


Abbildung 32: geplanter Syntheseweg zu funktionalisierten Metalltetrahedranen

In THF-Lösung wurde dazu  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{H}_2\text{PCy}$  (vgl. Kapitel 3.1.1.2) in Gegenwart von einem Äquivalent Deprotonierungsmittel DBU bestrahlt. Ein zur Reaktionskontrolle gemessenes  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigte keine Signale des erwarteten Anions  $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PHCy})(\text{CO})_6]$ , sondern die einer bisher unbekanntem Verbindung. Letztere wurde aus der Lösung dickschichtchromatographisch isoliert. Darüber hinaus gelang es, einen Einkristall zu erhalten, der eine vollständige Molekülstrukturaufklärung ermöglichte. Das Resultat veranschaulicht Abbildung 34. Es handelt sich um die neue Verbindung  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$ . Das  $\mu\text{-H}$ -Atom wurde  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch bei  $\delta = -11.77$  nachgewiesen. Das gemessene Doppeldoublett kommt sowohl durch Kopplung mit der gegenüberliegenden Phosphidobrücke als auch mit dem  $\mu_4$ -Phosphor zustande. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Substanz liegen drei Signalgruppen vor. Das Triplett bei  $\delta = -125.1$  ppm zeigt eine  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 148 Hz. Es wird dem  $\mu_4$ -Phosphor zugeordnet.

Dieses Signal ist ein erstes Indiz dafür, daß das Molekül in Lösung nicht -wie im Festkörper- rigide ist. Es weist wegen der Äquivalenz der beiden  $\text{AuPPh}_3$ -Reste im Kopplungsmuster auf die Beteiligung an einem Fluktuationsprozeß (Abbildung 33) hin. Dem Signal mit der chemischen Verschiebung bei 38.2 ppm (Singulett) wird die zweite Phosphidobrücke zugeordnet und bei  $\delta = 47.8$  ist das Signal der beiden äquivalenten  $\text{AuPPh}_3$ -Reste mit einer Kopplung im Doublett von 148 Hz mit  $\mu_4\text{-P}$  zu finden. Das IR-Spektrum der Titelsubstanz hat vier  $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen.

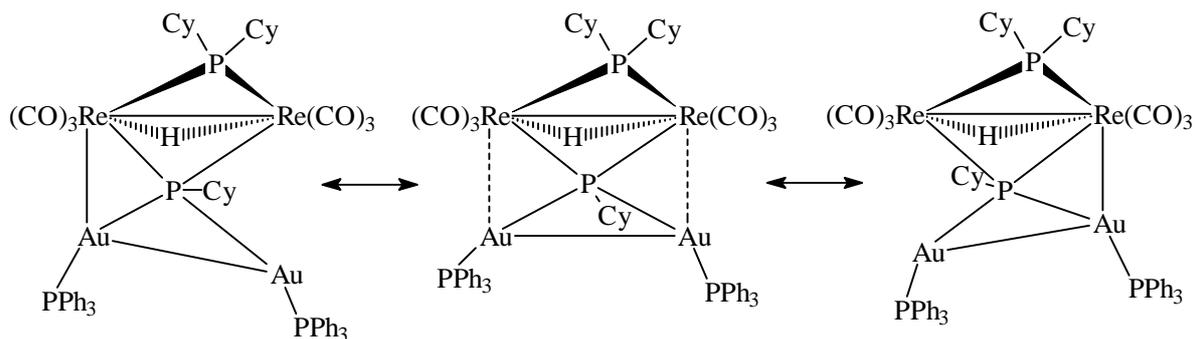


Abbildung 33: Fluktuation von  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$  in Lösung

Als einzige vergleichbare Verbindungen mit  $\mu_4$ -Phosphoratom und fluktuierendem Heterometallgerüst sind bisher die Verbindungen  $\text{Mn}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu_4\text{-PR})(\text{CO})_8$  ( $\text{R} = \text{Cy}, \text{Ph}$ ) bekannt [107]. Letztere haben zwei CO-Liganden zusätzlich, während kein  $\mu\text{-H}$  und auch keine  $\mu_2$ -Phosphidobrücke vorhanden sind. In der früheren Arbeit wurde eine solche Fluktuation nur für Dimangansysteme beobachtet, während Dirheniumverbindungen gar nicht erst solche  $\mu_4\text{-P}$ -Systeme ausbildeten. Im Fall von Rhenium entsteht das Isomere  $\text{Re}_2(\mu\text{-PCyAuPPh}_3)(\text{AuPPh}_3)(\text{CO})_8$ . Dieses Verhalten wurde so gedeutet, daß Rhenium stabilere Bindungen ausbildet und daher die Aktivierungsbarriere für die Adaption eines  $\mu_4$ -Brückenkomplexes unterbleibt.

Als einziges Beispiel für einen fluktuierenden Vierkernkomplex mit Rhenium wurde der Homometallacyclus  $\text{Re}_4(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-PPh}_2)_4(\mu_4\text{-PPh})(\text{CO})_8$  [106] beschrieben. In Lösung öffnet dieser Cluster nacheinander eine verbrückte Re-Re-Kante im  $\text{Re}_4$ -Rhombus. Somit ist die Titelverbindung das zweite Beispiel für eine Topomerisierung mit degenerativer Valenzisomerisierung heterometallischer Bindungen und das erste mit Rhenium und Gold als beteiligten Bindungsatomen. Derartige Beobachtungen machen diese Verbindungsklasse interessant und initiierten weitere Untersuchungen.

Nachzutragen bleibt noch, daß eine Wiederholung der geschilderten Umsetzung ohne Bestrahlung der Reaktionslösung zu Zerfallsprozessen führte.

### Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$

Die Titelverbindung kristallisierte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterparametern  $a = 12.256(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.326(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.100(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 83.77(2)^\circ$ ,  $\beta = 78.43(2)^\circ$  und  $\gamma = 68.76(2)^\circ$ . Die Elementarzelle enthielt  $Z = 2$  Formeleinheiten und die Temperatur der Messung betrug  $293(2) \text{ K}$ . Die Struktur der Verbindung ist in Abbildung 34 aufgezeigt und Tabelle 18 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel wieder.

Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]		Bindungswinkel [ $^\circ$ ]	
Re1-Re2	3.0126(12)	Re1-P3-Re2	75.33(13)
Re1-P3	2.466(5)	Re2-Re1-Au1	98.49(4)
Re2-P3	2.464(4)	Re1-Au1-Au2	104.17(4)
Re1-P4	2.645(4)	Re2-P4-Re1	71.68(11)
Re2-P4	2.496(4)	Re1-P4-Au1	70.66(11)
Au1-P4	2.398(4)	Au1-P4-Au2	76.31(11)
Au2-P2	2.316(4)	Re2-P4-Au2	114.86(17)
Au2-P4	2.360(4)		
Au1-Au2	2.9398(13)		
Re1-Au1	2.9237(13)		
Re2·····Au2 (n.b.)	4.093		

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel

Als zentrales Molekülfragment der Titelverbindung läßt sich eine stark verzerrte quadratische Pyramide erkennen, deren Basisfläche von zwei Re- und zwei Au-Atomen aufgespannt wird. Die Spitze der Pyramide ist von einem  $\mu_4$ -verbrückenden Phosphoratom besetzt. Die Re-Atome sind jeweils von drei CO-Liganden, einem  $\mu\text{-H}$ -Atom und zwei  $\mu\text{-P}$ -Liganden umgeben. Die Phosphidobrücke steht annähernd im rechten Winkel zur Ebene  $\text{Re}_2\text{Au}_2$  mit einem Dihedralwinkel zwischen den Ebenen  $\text{Re1Re2P3}$  und  $\text{Re1Re2P4}$  von  $108.6^\circ$ . Die facial angeordneten CO-Liganden stehen entlang des Re-Re-Vektors zueinander auf Deckung. Die Au-Atome sind jeweils von einem  $\text{PPh}_3$ -Liganden, der  $\mu_4$ -Phosphor von einer Cyclohexyl-

gruppe koordiniert. Bindende Metall-Metall-Bindungsabstände sind zwischen Re1-Re2 [3.0126(12) Å], Re1-Au1 [2.9237(13) Å] und Au1-Au2 [2.9398(13) Å] zu finden.

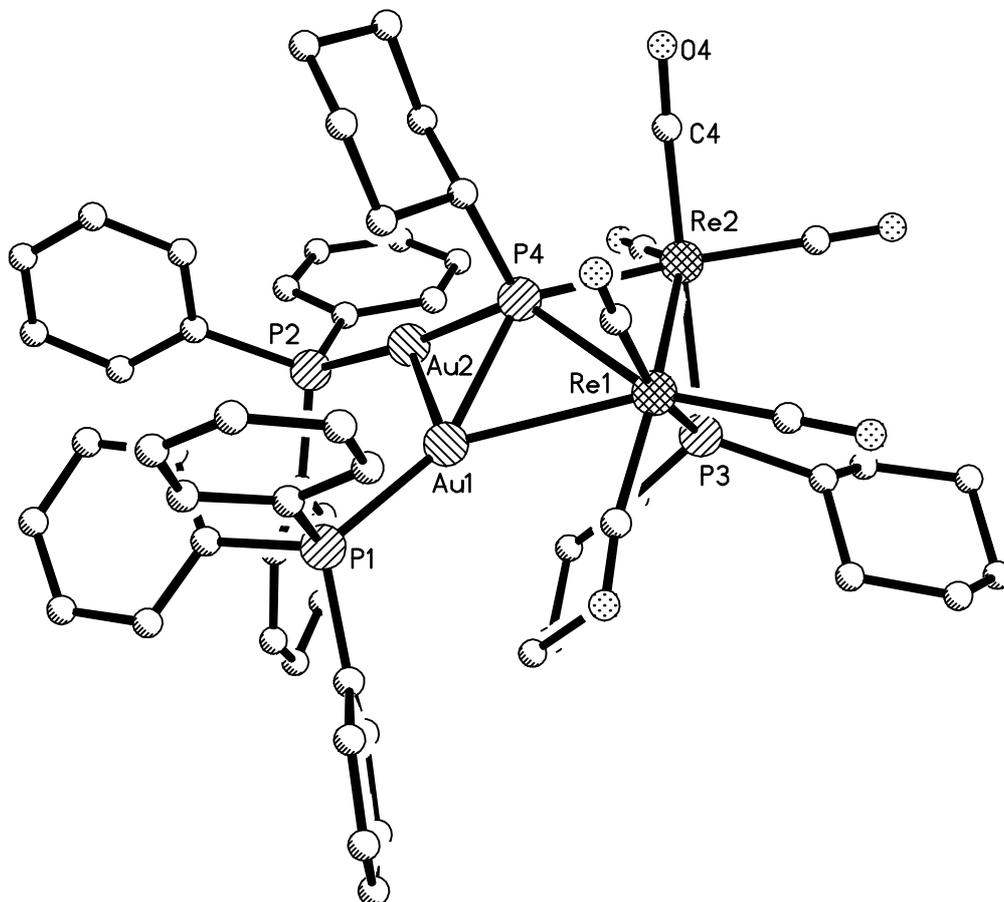


Abbildung 34: Festkörperstruktur von  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$

Die übliche Behandlung der Valenzelektronen (VE) ergibt für Re2 16 VE und für Re1 17 VE. Damit erfordert die Erfüllung der 18 VE-Regel daß die Re-Atome formal ein 3-Elektronendefizit ausgleichen. Die zu erwartende Re-Re-Bindungslänge der Bindungsordnung 1.5 sollte zwischen derjenigen einer Einfachbindung und einer Doppelbindung liegen. Ein Vergleich der gemessenen Bindungslänge von 3.0126(12) Å mit denjenigen in  $\text{Re}_2\text{HP}(\text{Cy})$  [Einfachbindung: 3.165(1)] [87] und der trigonal-bipyramidalen Verbindung  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_3(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6$  [Doppelbindung: 2.914(3)] [41] bestätigt diese Überlegung.

Die Au-Au-Bindungslänge von 2.9398(13) Å ist gegenüber der von 2.703(2) Å in  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Pyr}^*)\text{O})(\text{CO})_6$  ( $\text{pyr}^* = (\text{S})\text{-2-MethoxymethylpyrrolidinyI}$ ) [43] und in  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}$  [2.6904(11) Å] [108] aufgeweitet. Die Re-Au-

Bindungslänge von 2.9237(13) Å entspricht einer typischen Einfachbindung. Der Abstand  $\text{Re}_2 \cdots \text{Au}_2$  ist mit 4.093 Å als nichtbindend zu bezeichnen, als Folge daraus ist der Winkel  $\text{Re}_2\text{-P}_4\text{-Au}_2$  im Vergleich zu  $\text{Re}_1\text{-P}_4\text{-Au}_1$ ,  $\text{Au}_1\text{-P}_4\text{-Au}_2$  und  $\text{Re}_2\text{-P}_4\text{-Re}_1$  entsprechend aufgeweitet.

#### 4.1.2 Gezielte Synthese von $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$ (R = Ph, Cy, Et, $\text{Ph}_2\text{Men}$ )

Da in  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$  ein  $\mu\text{-H}$ -Atom vorhanden ist, liegt die Überlegung nahe, ein Edukt mit  $\mu\text{-H}$ -Atom für diese Zielsetzung heranzuziehen. Als Edukt wurde  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{H}_2\text{PCy}$  für aussichtsreich erachtet. In diesem Komplex ist zum vorherigen Edukt  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{H}_2\text{PCy})$  lediglich die  $\text{AuPPh}_3^+$ -Einheit gegen das isolobale  $\text{H}^+$  ausgetauscht. Komplexe des Typs  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{L}$  sind bereits mit unterschiedlichen L dargestellt worden [45] und sollten für  $\text{L} = \text{H}_2\text{PCy}$  einfach zu synthetisieren sein.

Analog zu solchen Vorschriften [45, 91] wurde  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  in THF gelöst und bei Eiskühlung mit einem Äquivalent TMNO sowie einem Äquivalent  $\text{H}_2\text{PCy}$  versetzt. Nach vollständiger Reaktion ( $\nu(\text{CO})$ -IR-Messungen als Kontrolle) wurde das Produkt über eine Kieselgelfritte aufgereinigt. Die Charakterisierung der Zielverbindung  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{H}_2\text{PCy}$  erfolgte durch Spektrenvergleich mit der bereits bekannten homologen Dimanganverbindung [91].

Im einzelnen wurde zur Darstellung der gewünschten Produkte  $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$  (R = Ph, Cy, Et, (-) $\text{Ph}_2\text{Men}$ ) das erhaltene neue Edukt  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{H}_2\text{PCy}$  in Gegenwart von zwei Äquivalenten DBU und  $\text{ClAuPR}_3$  in THF-Lösung unter Kühlung bestrahlt, bis das Edukt IR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar war. Eine anschließende chromatographische Produktauftrennung der jeweiligen Reaktionslösungen lieferte die oben angegebenen Clusterkomplexe in 20 - 48 % Ausbeute, wobei die höchste Ausbeute für R = Et, die geringste für R = (-) $\text{Ph}_2\text{Men}$  erhalten wurde. Nebenprodukte wurden nicht beobachtet. Aus der Reihe isolierter Verbindungen wurde  $\text{Re}_2(\text{AuPEt}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$  ebenfalls röntgenographisch charakterisiert. In dieser Verbindung konnte das  $\mu\text{-H}$ -Atom lokalisiert werden. Die gemessenen Strukturdaten werden mit denen des Dreiringderivates mit  $\text{AuPPh}_3$ -Fragment verglichen.

**Molekülstruktur von  $\text{Re}_2(\text{AuPEt}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$** 

Die Titelverbindung kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C2/c mit den Gitterparametern  $a = 12.851(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.369(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 40.966(8) \text{ \AA}$  und  $\beta = 94.22(1)^\circ$ . Die Elementarzelle enthielt  $Z = 8$  Formeleinheiten. Die Temperatur der Messung betrug  $203(2) \text{ K}$ . Die Struktur der Verbindung ist in Abbildung 35 aufgezeigt.

Im Vergleich zur analogen Struktur von  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$  haben sich keine Bindungslängen bzw. -winkel signifikant geändert. Der nichtbindende Re1-Au1-Abstand beträgt  $4.121 \text{ \AA}$ . Das  $\mu\text{-H}$  konnte in diesem Fall röntgenographisch bestimmt werden. Die Re-H-Bindungslänge beträgt  $1.77 \text{ \AA}$ . Der Bindungswinkel Re1-H-Re2 beträgt  $116^\circ$  und ist damit deutlich kleiner als im Komplex  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  ( $131.2^\circ$ ). Dieser Befund steht im Einklang mit der oben diskutierten Re-Re-Bindungslänge, die zwischen einer Einfach- und Doppelbindung liegt.

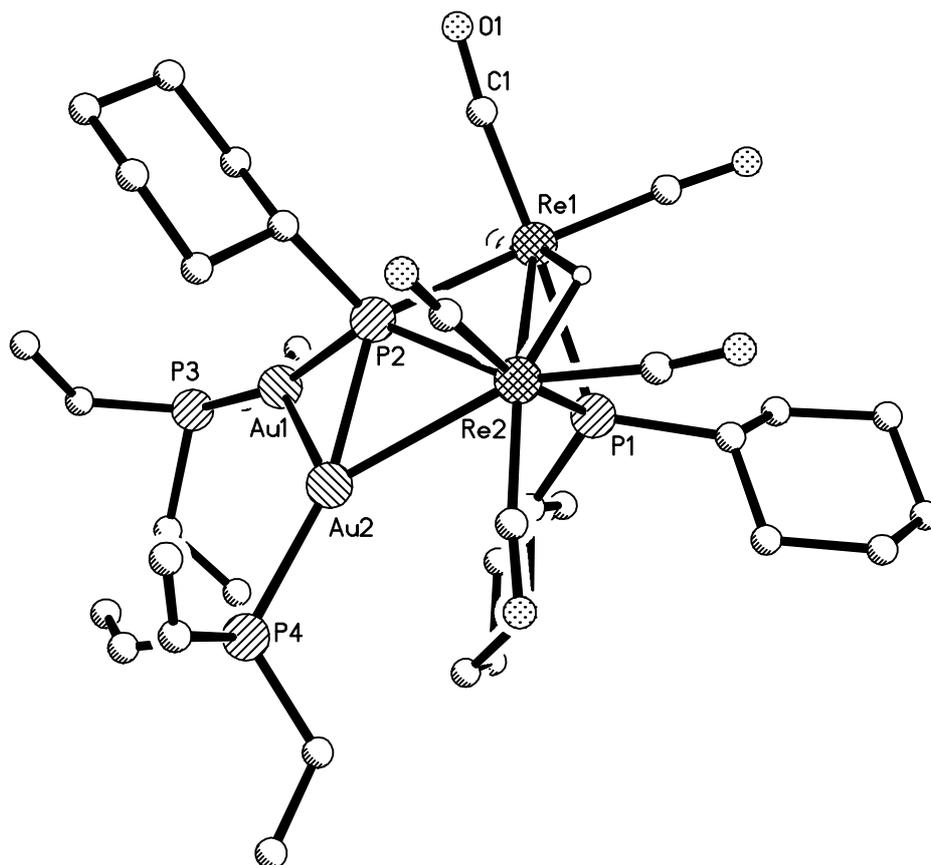


Abbildung 35: Festkörperstruktur von  $\text{Re}_2(\text{AuPEt}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$

### 4.1.3 Zum Reaktionsmechanismus

In Abbildung 36 wird zur Erklärung der komplexen Reaktionsabläufe ein Mechanismus vorgeschlagen.

Im ersten Schritt wird durch die Bestrahlung die Reaktivität zur Spaltung der P-H-Bindung im  $\text{H}_2\text{PCy}$  erhöht (ohne Bestrahlung reagiert das Edukt mit  $\text{DBU}$  und  $\text{ClAuPR}_3$  lediglich zu Zersetzungsprodukten). Diese Aktivierung ist unverzichtbar, weil thermische Umsetzungen einen Zerfall des Eduktes zeigten. Das durch Spaltung freigesetzte  $\text{H}^+$  wird von der Base  $\text{DBU}$  aufgenommen und an seine Stelle tritt das Kation  $\text{AuPR}_3^+$  (i). Im zweiten Reaktionsschritt (ii) abstrahiert ein weiteres Äquivalent  $\text{DBU}$  das zweite Proton am endständigen Phosphanliganden. Nachfolgend resultiert ein Angriff des Nucleophils in der skizzierten Art und Weise unter Freisetzung von  $\text{CO}$ . Das erhaltene Anion addiert nun eine letzte  $\text{AuPR}_3^+$ -Einheit.

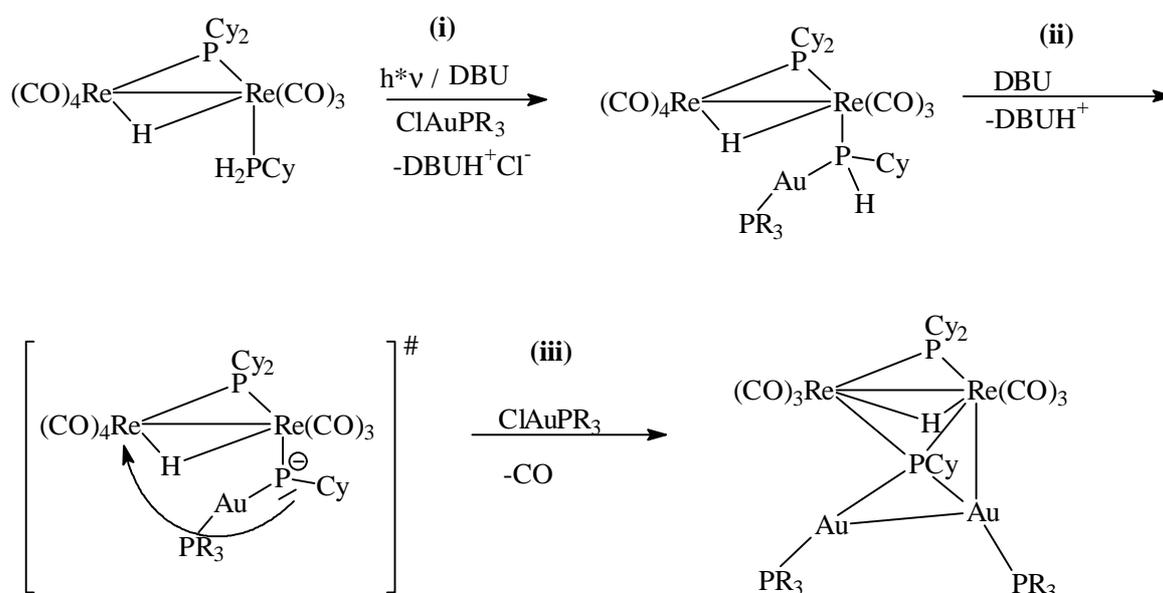


Abbildung 36: Vorschlag für einen Mechanismus der Reaktion von  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{H}_2\text{PCy}$  mit  $\text{DBU}/ 2$  Äquivalenten  $\text{ClAuPR}_3$  unter Bestrahlung

Tiefstemperaturspektren wurden von  $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$  mit  $\text{R} = \text{Ph}$  und  $\text{Et}$  aufgenommen. Die Messungen der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren erfolgte in  $\text{CDCl}_3$  und bis 233 K. Es konnte lediglich ein beginnendes Einfrieren der Fluktuation bei 233 K beobachtet werden.

**4.2  $\text{Mn}_2(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$  und  $\text{Mn}_2(\text{AuPR}_3)_3(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$  (R = Ph, Et)**

Die Übertragung der Synthese auf  $\text{Mn}_2$ -Systeme wurde durchgeführt. Im Vordergrund stand dabei die Frage, inwieweit Mn und Re unterschiedlich oder ähnlich reagieren.

In einer ersten Umsetzung wurde  $\text{Mn}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{H}_2\text{PCy}$  [91] mit zwei Äquivalenten DBU und zwei Äquivalenten  $\text{ClAuPPh}_3$  analog zu der homologen Re-Verbindung in THF-Lösung bestrahlt, bis im IR-Kontroll-Spektrum kein Edukt mehr ersichtlich war. Eine dickschichtchromatographische Aufarbeitung der Reaktionslösung ergab ein Gemisch aus  $\text{Mn}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$  und  $\text{Mn}_2(\text{AuPPh}_3)_3(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$  (Abbildung 37) von ca. 1:2 (nach Integration der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren) mit der Ausbeute von 4 und 6%. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen der homologen Re-Verbindungen. Bemerkenswert ist, daß in  $\text{Mn}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$  (ebenso wie in den anderen  $\text{Mn}_2$ -Verbindungen dieses Systems) die Phosphidobridge eine Kopplung von ca. 40 Hz mit dem  $\mu_4$ -Phosphor zeigt, während die Re-Verbindungen grundsätzlich keine solche Kopplung aufweisen. Auch die Mn-Verbindungen unterliegen in Lösung einer permanenten Valenzisomerisierung (Abbildung 33). Die im Vergleich zum Dirheniumsystem deutlich geringeren Ausbeuten sind auf zwei Faktoren zurückzuführen. Zum einen ist das Mn-System deutlich photolabiler als das Re-System, zum anderen zeigt sich, daß die Mn-Produkte einem sehr starken Zerfall auf der Trennphase unterliegen. Weiterhin ist bemerkenswert, daß bei  $\text{Mn}_2$ -Systemen im Gegensatz zu  $\text{Re}_2$ -Systemen diese Reaktion nicht selektiv erfolgt, sondern neben dem erwarteten vierkernigen Produkt auch ein fünfkerniges Produkt anfällt. Dies ist ein weiterer Beweis für die geringere Selektivität der Bildung der Mn-Verbindungen gegenüber Re-Verbindungen. Die Charakterisierung dieser  $\text{Mn}_2\text{Au}_3$ -Clusters erfolgte durch Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren mit den vierkernigen  $\text{Mn}_2\text{Au}_2$ -Produkten.  $\text{Mn}_2\text{Au}_3$  zeigt ein zusätzliches Signal für die verbrückene  $\text{AuPPh}_3$ -Einheit bei 56.7 ppm mit einer 19 Hz-Kopplung zum  $\mu_4$ -Phosphoratom.

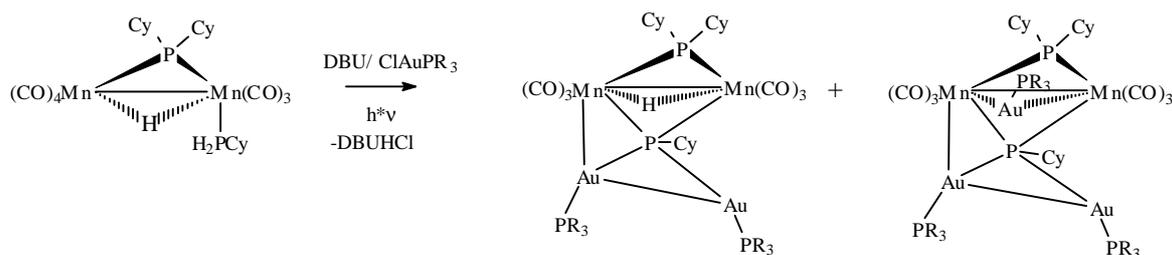


Abbildung 37: Reaktion von  $\text{Mn}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{H}_2\text{PCy}$  mit DBU/ 2 Äquivalente  $\text{ClAuPR}_3$  unter Bestrahlung

Eine Wiederholung dieser Umsetzung mit  $\text{ClAuPEt}_3$  ergab erstaunlicherweise nur das vierkernige Produkt  $\text{Mn}_2(\text{AuPEt}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$  in 26% Ausbeute. Anscheinend ist hier der fünfkernige Cluster mit  $\text{AuPEt}_3$  instabil und zersetzt sich vollständig auf der Trennphase. Möglicherweise wird durch das elektronenreiche  $\text{PEt}_3$  das Redoxpotential des Clusters so verändert, daß dieser im Fall von  $\text{Mn}_2(\text{AuPEt}_3)_3(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$  schon durch Luftsauerstoff oxidiert wird.

Wegen der schlechten Selektivität wurden die Dimanganspezies nicht weiter untersucht.

#### 4.3 $\text{MnRe}(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$ ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}$ )

Abschließend blieb zu klären, ob sich analoge  $\text{MnRe}$ -Clusterkomplexe darstellen lassen und wie die Produktbildung bezüglich des Dirhenium- und Dimangan-Reaktionssystems einzuordnen ist. Um diese Untersuchungen zu ermöglichen, mußte erstmals das Edukt  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{H}_2\text{PCy}$  dargestellt werden. Dazu wurde in Anlehnung an Vorschriften zur Umsetzung von  $\text{Mn}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  [91]  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  in THF gelöst und unter Eiskühlung mit einem Äquivalent  $\text{TMNO}$  und  $\text{H}_2\text{PCy}$  versetzt. Nach vollständiger Reaktion (IR-Kontrolle) wurde das Produkt über eine kurze Säule aufgereinigt. Eine genaue Analyse der spektroskopischen Daten zeigte, daß sich zwar das gewünschte Produkt  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{H}_2\text{PCy}$  gebildet hatte, es jedoch in Form zweier Isomere vorlag. Es handelt sich beide Male um am Mangan substituierte Systeme, was an der Lage der endständigen Phosphane  $\text{H}_2\text{PCy}$  bei  $\delta = -4.4$  ppm bzw.  $\delta = -6.3$  ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zu erkennen ist. Im Vergleich dazu liegt das endständige Phosphan in  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{H}_2\text{PCy}$  bei  $-70.2$  ppm und bei  $\text{Mn}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{H}_2\text{PCy}$  [91] bei  $-2.7$  ppm. Dieses Ergebnis ist überraschend, da z.B. das bisher bekannte  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{HPCy}_2$  [92] nur als Rheniumsubstitutionsprodukt erhalten wurde. Letzteres bildet

sich bei der Reaktion von  $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$  mit  $\text{HPCy}_2$  im Glaseinschlußrohr bei  $125^\circ\text{C}$  unter  $\text{CO}$ -Druck. Bei dieser Reaktion wird davon ausgegangen, daß sich das  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{HPCy}_2$  aus  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  über eine Zwischenstufe, die durch Substitution eines  $\text{CO}$  am Mangan entsteht, bildet (Abbildung 38). Im nächsten Schritt wird über die Bildung eines  $\mu\text{-CO}$ -Liganden vom Rhenium zum Mangan die freie Koordinationsstelle wieder besetzt [95]. Erst dann ergibt sich die thermodynamisch vorteilhafte [96] direkte Eintrittsmöglichkeit für den Liganden auf der Rheniumseite. Eine thermische Isomerisierung ist unwahrscheinlich, da dies bei  $\text{MnRe}(\text{CO})_9(\text{CN}^t\text{Bu})$ , das am Mangan substituiert ist, nicht beobachtet wird [97].

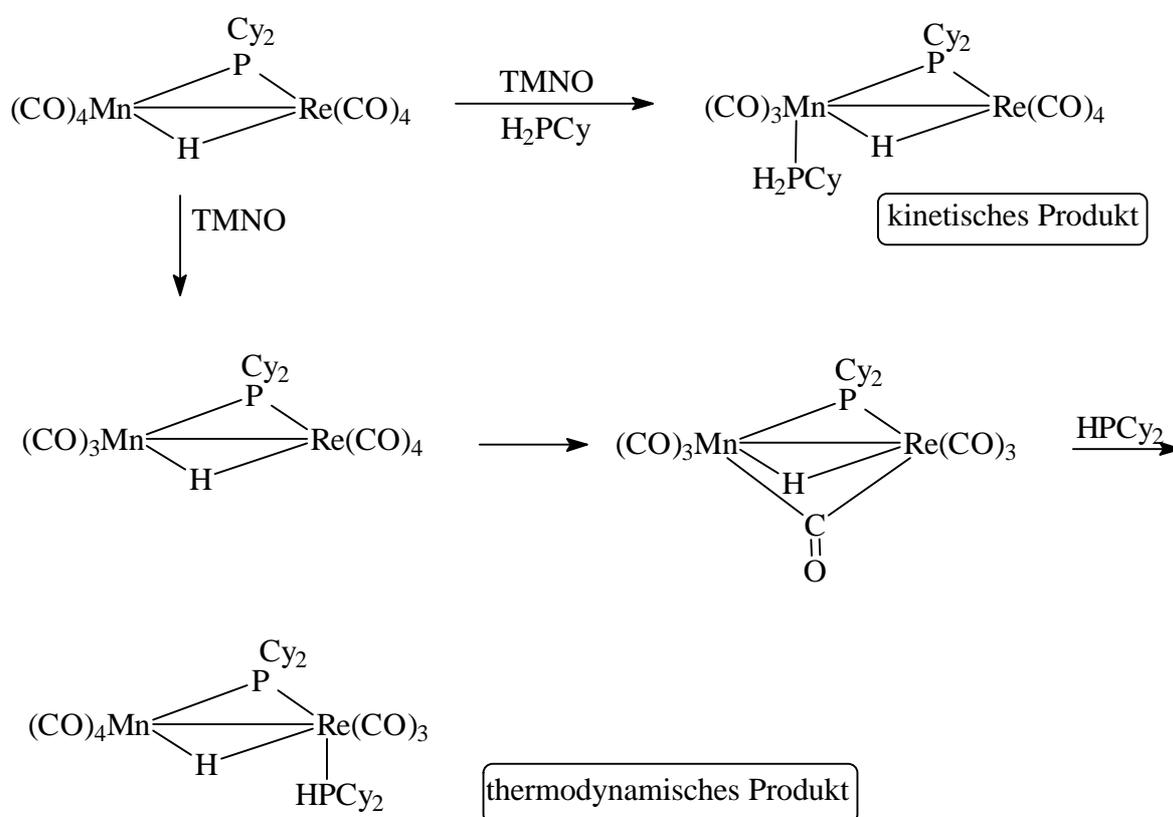


Abbildung 38: thermodynamische und kinetische Reaktionsführung (vgl. Text)

Bei dem beobachteten, am Mangan substituierten Produkt handelt es sich also um das kinetische Produkt (Abbildung 38). Die gefundenen Isomere unterscheiden sich durch eine axiale bzw. äquatoriale Stellung des Phosphanliganden im Molekül. Das Verhältnis der beiden Isomere war nicht reproduzierbar und schwankt zwischen 1:1 bis 20:1 (ax/äq).

Das Auftreten von äquatorialen Isomeren ist auf die geringe Differenzierung der positiven Partialladung der axialen und äquatorialen  $\text{CO}$ -Liganden im  $\text{Mn}_2\text{HP}$  zurückzuführen. Dies wurde auch schon in früheren Untersuchungen am  $\text{M}_2(\mu\text{-PPH}_2)_2(\text{CO})_8$ -System [70] beobachtet.

Für  $M = \text{Mn}$  wurden sowohl axiale als auch äquatoriale Produkte gefunden, während im Falle von  $M = \text{Re}$  selektiv nur axiale Produkte isoliert wurden.

Die Zuordnung der Isomeren erfolgt aufgrund der Kopplungskonstanten der endständigen  $\text{H}_2\text{PCy}$ -Liganden im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. Das axiale Isomer zeigt keine Kopplung, während das äquatoriale aufgrund des besseren Winkels zur Phosphidobrücke eine  $^2J_{\text{PP}}$  Kopplung von 30 Hz zeigt.

Die Umsetzung des Eduktes mit  $\text{ClAuPPh}_3$  erfolgt nun in Anlehnung an die obengenannten Umsetzungen der homologen Komplexe. Dazu wurde in THF-Lösung ein Isomerengemisch von  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{H}_2\text{PCy}$  in Gegenwart von zwei Äquivalenten DBU und  $\text{ClAuPPh}_3$  so lange bestrahlt, bis im IR-Spektrum kein Edukt mehr nachweisbar war. Eine dickschichtchromatographische Aufarbeitung ergab das gewünschte Produkt  $\text{MnRe}(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$  (Abbildung 39) in 20 % Ausbeute.

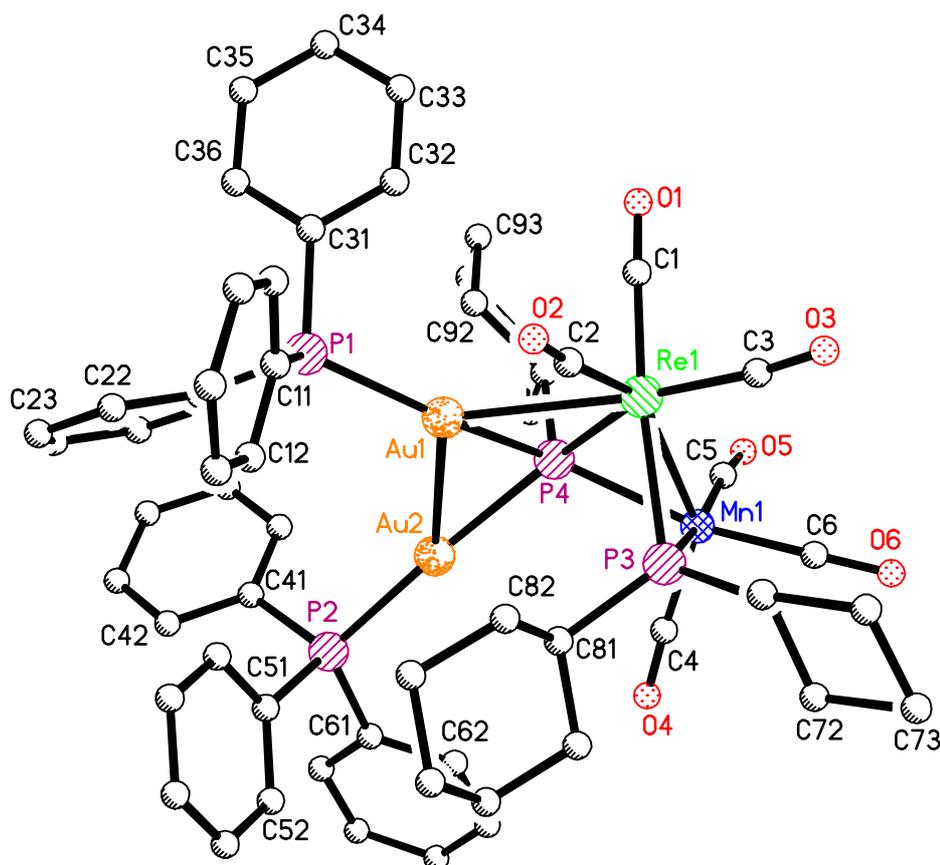


Abbildung 39: Festkörperstruktur von  $\text{MnRe}(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$

Bei der Analyse der spektroskopischen Daten fällt auf, daß dieser Cluster im Gegensatz zu den homologen  $\text{Re}_2$ - bzw.  $\text{Mn}_2$ -Verbindungen auch in Lösung bis  $55^\circ\text{C}$  nicht fluktuiert. Die Phosphidobrücke von  $\text{MnRe}(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$  liegt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 93.3$  und zeigt eine  $^2\text{J}$ -Kopplung von 22 Hz mit dem  $\mu_4$ -Phosphor. Damit liegt das Signal des  $\mu$ -P genau zwischen dem  $\mu$ -P in der homologen Mn-Verbindung ( $\delta = 155.2$ ) und der Re-Verbindung ( $\delta = 38.2$ ). Während die Re-Verbindung überhaupt keine Kopplung zeigt, ist die Kopplung der Phosphidobrücke mit dem  $\mu_4$ -P in der Mn-Verbindung mit 40 Hz doppelt so groß. Der Dihedralwinkel zwischen den jeweiligen Ebenen  $\text{ReMP}^a\text{-ReMP}^b$  ( $\text{M} = \text{Mn, Re, P}^a = \mu_4\text{-P; P}^b = \mu\text{-P}$ ) ist bei beiden Verbindungen gleich groß (vgl. dortige Diskussion) und hat daher keinen Einfluß auf dieses Phänomen. Das Signal des  $\mu_4$ -Phosphors ist bei  $\delta = -54.6$  (Re:  $-125.6$ , Mn:  $-8.4$ ) zu finden und zeigt drei unterschiedliche Kopplungskonstanten: 22 Hz zur Phosphidobrücke, 90 Hz und 192 Hz zu je einem  $\text{AuPPh}_3$ . Da diese Konstanten unterschiedlich sind, muß geschlossen werden, daß der Cluster nicht fluktuiert. Ein weiterer Beleg dafür ist, daß sowohl bei den Mn als auch den Re-Verbindungen eine gemittelte Kopplungskonstante des  $\mu_4$ -P zum  $\text{AuPPh}_3$  von ca. 140 Hz gefunden wird. In der Titelverbindung werden jedoch die obengenannten, stark unterschiedlichen Kopplungskonstanten gefunden. In beiden  $\text{AuPPh}_3$ -Signalen sind die entsprechenden Kopplungen mit dem  $\mu_4$ -Phosphor wiederzufinden. Die hier erstaunlicherweise nicht auftretende Fluktuation läßt sich aufgrund der Bindungsenergiebilanz deuten. Würde die Re-Au-Kante zugunsten der Mn-Au-Kante geöffnet und letztere geschlossen, würde dies mit einem starken Verlust an Bindungsenergie einhergehen, da eine Re-Au-Bindung mehr Energie als eine Mn-Au-Bindung gewinnt. Es gelang einen Einkristall der Verbindung zu züchten, der für Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet war.

### Molekülstruktur von $\text{MnRe}(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$

Die Titelverbindung kristallisierte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1 mit den Gitterparametern  $a = 12.083(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.185(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.017(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 83.49(2)^\circ$ ,  $\beta = 78.54(2)^\circ$  und  $\gamma = 69.15(2)^\circ$ . Die Elementarzelle enthielt  $Z = 2$  Formeleinheiten und die Temperatur der Messung betrug  $203(2) \text{ K}$ . Die Struktur der Verbindung ist in Abbildung 39 aufgezeigt und Tabelle 19 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel wieder.

Das zentrale Molekülfragment der Titelverbindung ist eine stark verzerrte quadratische Pyramide, deren Basisfläche von einem Re-, einem Mn- und 2 Au-Atomen aufgespannt wird. Die Spitze der Pyramide ist von einem  $\mu_4$ -verbrückendem Phosphoratom besetzt. Die M-

Atome (M = Mn, Re), sind jeweils von drei CO-, einem  $\mu$ -H- und zwei  $\mu$ -P-Liganden umgeben. Die Phosphidobrücke steht annähernd im rechten Winkel zur Ebene MnReAu<sub>2</sub>. Der Dihedralwinkel zwischen den Ebenen MnReP<sub>3</sub>-MnReP<sub>4</sub> beträgt 108.6° und ist damit identisch zu dem in Re<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -H)( $\mu$ -PCy<sub>2</sub>)( $\mu$ <sub>4</sub>-PCy)(CO)<sub>6</sub> gefundenen. Die Au-Atome sind jeweils von einem PPh<sub>3</sub>-Liganden koordiniert, der  $\mu$ <sub>4</sub>-Phosphor von einer Cyclohexylgruppe. Bindende Metall-Metall-Abstände sind zwischen Mn1-Re1 [2.9261(9) Å], Re1-Au1 [2.8888(9) Å] und Au1-Au2 [2.9262(9) Å] zu finden. Der Bindungsabstand zwischen Mn1-Au2 ist mit 3.996 Å als nichtbindend zu bezeichnen. Auch hier ergibt sich in Analogie zur homologen Re<sub>2</sub>-Verbindung bei Betrachtung der Valenzelektronen für Mn1 16 VE und für Re1 17 VE; zur Erfüllung der 18 VE-Regel muß auch hier ein Dreielektronendefizit ausgeglichen werden, so daß eine Bindungslänge zu erwarten ist, die zwischen derjenigen einer Einfachbindung und einer formalen Doppelbindung liegt. Ein Vergleich des gefundenen Bindungsabstands von 2.9261(9) Å mit den Mn-Re-Bindungslängen in MnReHPCy [Einfachbindung: 3.0397(7) Å] [90] und der trigonal-bipyramidalen Verbindung MnRe(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>( $\mu$ -PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>6</sub> [Doppelbindung: 2.8474(11) Å] bestätigt diese Überlegung

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Mn1-Re1	2.9261(9)	Re1-P3-Mn1	75.12(8)
Re1-Au1	2.8888(9)	Mn1-Re1-Au1	98.10(3)
Au1-Au2	2.9262(9)	Re1-Au1-Au2	103.77(3)
Re1-P3	2.429(3)	Mn1-P4-Re1	71.59(7)
Mn1-P3	2.335(3)	Re1-P4-Au1	70.40(7)
Re1-P4	2.593(2)	Au1-P4-Au2	75.62(7)
Mn1-P4	2.364(3)	Mn1-P4-Au2	115.48(11)
Au1-P4	2.412(2)		
Au2-P4	2.361(2)		
Mn1·····Au2 (n.b.)	3.996		

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungswinkel und -abstände

### III Experimenteller Teil

#### 1 Analysen- und Meßmethoden

**NMR-Spektroskopie:** Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer Modell AMX 300 der Firma Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf folgende Substanzen als Standard: TMS für  $^1\text{H}$ -NMR- und 85%ige Phosphorsäure für  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen wurden, soweit nicht anders erwähnt, unter Protonen-Breitband-Entkopplung aufgenommen. Alle Angaben der chemischen Verschiebung  $\delta$  erfolgen in dimensionsloser Größe (ppm).

**IR-Spektroskopie:** Die Infrarotspektren wurden mit einem FT-IR-Gerät Modell P510 der Firma Nicolet aufgenommen. Die Bearbeitung der FT-IR-Spektren erfolgte mit Hilfe der PC/IR-Software der Firma Nicolet. Als Probengefäß dienten Meßküvetten mit Natriumchlorid- bzw. Calciumfluorid-Fenstern. Die Lagen der infrarotaktiven Absorptionsbanden sind als Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

**Einkristall-Röntgenstrukturanalysen:** Die Röntgenstrukturanalysen wurden mittels eines Diffraktometers des Typs P4 der Firma Bruker vorgenommen. Meßbedingungen, Lagekoordinaten und Temperaturfaktoren sowie sämtliche Bindungsabstände und Bindungswinkel der aufgeführten Strukturanalysen sind im *Fach für Anorganische und Analytische Chemie der Universität-GH Paderborn* erhältlich.

**Elementaranalysen:** Die quantitative C-, H- und N-Bestimmung erfolgte mit dem Universalverbrennungsautomaten PE 240 der Firma Perkin Elmer.

**UV/ VIS- Spektroskopie:** Die UV/ VIS - Spektren wurden mit dem Spektrometer Lambda 15 der Firma Perkin-Elmer mit PC-Steuerung durch die Software PECSS aufgenommen.

## 2 Chemikalien und Reaktionsapparaturen

Nachfolgend aufgeführte Chemikalien wurden über den Fachhandel bezogen:

- ◆ Fa. Janssen Chimica:  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$
- ◆ Fa. Strem: NPPCl,  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PCy}_3$ ,  $\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$ ,  $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ ,  $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$ ,  $\text{HPPH}_2$ ,  $\text{HPCy}_2$ ,  $\text{HPEt}_2$ ,  $\text{HP}(i\text{-Bu})_2$ ,  $\text{H}_2\text{PCy}$
- ◆ Fa. Fluka: 1.6 M PhLi-Lösung, 1.6 M *n*-BuLi-Lösung, 1.5 M *t*-BuLi-Lösung, 1.6 M MeLi-Lösung, 1 M LDA-Lösung, 1 M K-Selectrid-Lösung,  $\text{HNCy}_2$ ,  $\text{HNEt}_2$ ,  $\text{PPh}_4\text{Cl}$ ,  $\text{PPh}_4\text{Br}$ , DBU,  $\text{NCCMe}_3$ , TMNO
- ◆ Fa. Merck: Kieselgel, PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Schichtdicke 1mm),  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $d_8\text{-THF}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{LiNMe}_2$  10% in *n*-Hexan
- ◆ Fa. Aldrich:  $\text{PEt}_3$
- ◆ Fa. Degussa:  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturverfahren dargestellt:

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  [98],  $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$  [92, 104],  $\text{ClAuPPh}_3$  [99],  $\text{ClAuPMe}_3$ ,  $\text{ClAuPEt}_3$ ,  $\text{ClAuP}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ ,  $\text{ClAuP}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$ ,  $\text{ClAuPCy}_3$ ,  $\text{ClAuP}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$ ,  $\text{ClAuP}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$  [100],  $\text{ClAgPPh}_3$  [101],  $\text{ClCuPPh}_3$  [102],  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_8$  (R = Cy, Ph),  $\text{Re}_2(\mu\text{-PEt}_2)_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Mn}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  [87],  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  [92],  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_8$  [103],  $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{C}(\text{R})\text{O})]$  [70],  $\text{Mn}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{H}_2\text{PCy}$  [91]

Die handelsüblichen Lösemittel wurden nach Literaturangaben [105] getrocknet und unter Argonatmosphäre destilliert.

Alle Reaktionen wurden unter Argonatmosphäre in ausgeheizten Reaktionsgefäßen durchgeführt. Umsetzungen von  $\text{Mn}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  bzw.  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  mit RLi-Lösungen wurden stets unter Lichtabschluß in Gegenwart einer handelsüblichen Dunkelkammerlampe durchgeführt. Im einzelnen erfolgten die Umsetzungen mit RLi (R = organischer Rest) im Schlenkgefäß bei  $-90^\circ\text{C}$ . Diese tiefen Temperaturen wurden durch ein Kältebad aus Ethanol/ fl.  $\text{N}_2$  realisiert.

Die UV-Licht-Bestrahlungen wurden mit einer Tauchlampe Modell TQ 150 der Firma Heraeus vorgenommen. Es wurden Quarzglas-Schlenkgefäße verwendet, die während der Bestrahlung mittels Wasserkühlung auf  $18^\circ\text{C}$  temperiert wurden.

Die verwendeten Glaseinschlußrohre (Duran-Glas) hatten eine Länge von 160 mm, einen Innendurchmesser von 10 mm und eine Wandstärke von 4 mm. Sie wurden vor dem Befüllen ausgeheizt, evakuiert und anschließend mit Argon belüftet. Bei Raumtemperatur wurden sie mit den Edukten beschickt, in flüssigem Stickstoff gekühlt, evakuiert und abgeschmolzen.

Alle Ausbeuten erhaltener Verbindungen sind, wenn nicht anders angegeben, als Molprozent bezogen auf die jeweils stöchiometrisch begrenzende Komponente berechnet.

Zur Substanzauftrennung wurden Glasplatten mit Kieselgel 60 PF254 (1 bzw. 1,5 mm) beschichtet. Zu diesem Zweck werden je Platte 30 bzw. 35 g Kieselgel in je 60 bzw. 70 ml kaltes Wasser eingerührt, ca. 3 Minuten kräftig geschüttelt und anschließend ca. 2 Minuten umgeschwenkt, um evtl. vorhandene Luftblasen zu entfernen. Die Suspension wird auf fettfreie Glasplatten, die in einem passenden Rahmen liegen, gegossen und gleichmäßig verteilt. Nach ca. 30 Minuten ist das Kieselgel angetrocknet, so daß die Platten aus dem Rahmen genommen werden können. Anschließend werden sie für 6 Stunden bei Raumtemperatur und dann für 24 Stunden im Trockenschrank bei 60°C getrocknet.

Zur Auftrennung von Substanzgemischen aus Umsetzungen mit  $\text{Mn}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  bzw.  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  mit RLi wurden PSC-Fertigplatten (Kieselgel 60 F<sub>254</sub>) der Schichtdicke 1 mm (Firma Merck) herangezogen.

### 3 Au(I)-Acylkomplexe

#### 3.1 Variation der Phosphidobrücken

##### 3.1.1 $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_8$

Eine Lösung von 0.155 mmol  $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{C}(\text{R})\text{O})]$  (R = *n*-Bu, *t*-Bu, Me, Ph) [70] wurde in  $\text{CHCl}_3$  mit äquimolaren Mengen  $\text{ClAuPPh}_3$  (77 mg) versetzt, wobei sich die Lösung dunkelgelb färbte. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur ca. 30 min gerührt. Die Produktabtrennung erfolgte dickschichtchromatographisch mit den in Klammern genannten Elutionsmitteln (R = Me, Aceton/ Hexan 1:3; R = *n*-Bu,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / Hexan 1:1; R = *t*-Bu, Aceton/ Hexan 1.5:2; R = Ph, Aceton/ Hexan 1: 2.5 ). Es wurde jeweils eine gelbe Produktfraktion isoliert.

**$\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\textit{n}\text{-Bu})\text{AuPPh}_3)$** : 140 mg (70%)  $\text{H}_{44}\text{C}_{54}\text{O}_8\text{P}_3\text{Re}_2\text{Au}$  (M = 1483.24 g mol<sup>-1</sup>): ber.: C 43.73 H 2.99 gef.: C 43.80 H 3.08 IR (THF): 2081 m, 2002 vs, 1990 s, 1934 s, 1901 vs, 1891 vs, 1539 m. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2081 m, 2002 vs, 1986 vs, 1936 s, 1901 (breit) s, 1888 s, 1537 m. <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.80 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.12-1.19 (m, 2H, CH<sub>2</sub>);

1.44-1.52 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.82 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 7.13-7.82 (m, 35H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -134.8 (s, 2P, μ-P); 39.4 (s, 1P, PPh<sub>3</sub>).

**Re<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(O=C(*t*-Bu)AuPPh<sub>3</sub>):** 47 mg (24%) H<sub>44</sub>C<sub>54</sub>O<sub>8</sub>P<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1483.24 g mol<sup>-1</sup>): ber.: C 43.73 H 2.99 gef.: C 43.69 H 3.07. IR (THF): 2079 s, 2004 vs, 1992 sh, 1934 s, 1901 sh, 1891 vs, 1540 m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.57 (s, 9H, *t*-Bu); 7.11-7.71 (m, 35H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -136.2 (s, 2P, μ-P); 39.7 (s, 1P, PPh<sub>3</sub>).

**Re<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(O=C(Me)AuPPh<sub>3</sub>):** 150 mg (78%) H<sub>38</sub>C<sub>51</sub>O<sub>8</sub>P<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1441.16 g mol<sup>-1</sup>): ber.: C 42.50 H 2.66 gef.: C 42.56 H 2.70. IR (THF): 2079 s, 2013 sh, 2001 vs, 1990 sh, 1934 s, 1903 sh, 1894 sh, 1549 m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2.19 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 7.19-7.8 (m, 35 H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -134.9 (s, 2P, μ-P); 39.1 (s, 1P, PPh<sub>3</sub>).

**Re<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(O=C(Ph)AuPPh<sub>3</sub>):** 142 mg (61%) H<sub>40</sub>C<sub>56</sub>O<sub>8</sub>P<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1503.23 g mol<sup>-1</sup>): ber.: C 44.75 H 2.68 gef.: C 44.79 H 2.72. IR (THF): 2079 s, 2015 sh, 2005 s, 1930 s, 1907 sh, 1888 vs, 1508 m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6.88-7.78 (m, 40H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -137.4 (s, 2P, μ-P); 39.9 (s, 1P, PPh<sub>3</sub>).

### 3.1.2 Re<sub>2</sub>(μ-PEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>

Eine Lösung von 120 mg Re<sub>2</sub>(μ-PEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (0.155 mmol) in ca. 10 mL THF wurde bei -70°C tropfenweise mit einem Äquivalent RLi (R= *n*-Bu, Ph) versetzt. Dabei färbte sich die Reaktionslösung gelb. Die so praktisch quantitativ entstandenen Monoacylanionen des Typs Li[Re<sub>2</sub>(μ-PEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(C(R)O)] (R=*n*-Bu, Ph) wurden in situ spektroskopisch charakterisiert.

**Li[Re<sub>2</sub>(μ-PEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(C(*n*-Bu)O):** IR (THF): 2063 vs, 1988 m, 1946 m, 1921 m, 1913 m, 1882 sh, 1869 vs, 1570w. <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -179.8 (s, 2P, μ-P).

**Li[Re<sub>2</sub>(μ-PEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(C(Ph)O):** IR (THF): 2063 s, 1984 m, 1948 m, 1921 s, 1914 s, 1876 vs, 1539 w. <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -180.5 (s, 2P, μ-P).

Eine solche Lösung von Li[Re<sub>2</sub>(μ-PEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(C(Ph)O)] wurde im Ölpumpenvakuum vom Lösemittel befreit und bei -20°C mit einer CHCl<sub>3</sub>-Lösung von 0.155 mmol ClAuP(*o*-tolyl)<sub>3</sub> (83 mg) versetzt. Nach dickschichtchromatographischer Aufarbeitung (Laufmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan 1/1.5) konnten 145 mg (68 %) des gelben Au(I)-Acylkomplexes Re<sub>2</sub>(μ-PEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(OC(Ph)AuP(*o*-tolyl)<sub>3</sub>) isoliert und charakterisiert werden. Kristallisationsversuche ergaben einen orangefarbenen Einkristall seiner Zerfallsverbindung Re<sub>2</sub>(μ-PEt<sub>2</sub>)(μ-C(Ph)O)(CO)<sub>7</sub>(PEt<sub>2</sub>AuP(*o*-tolyl)<sub>3</sub>).

**Re<sub>2</sub>(μ-PEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(OC(Ph)AuP(*o*-tolyl)<sub>3</sub>):** 145 mg (68%) H<sub>46</sub>C<sub>43</sub>O<sub>8</sub>P<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1353.13 g mol<sup>-1</sup>). IR (THF): 2067 vs, 1994 s, 1981 m, 1957 m, 1932 s, 1896 vs, 1882 vs. <sup>1</sup>H-NMR

(CDCl<sub>3</sub>): 0.75 - 0.85 (m, 6H, CH<sub>3</sub>); 0.93 - 1.03 (m, 6H, CH<sub>3</sub>); 1.8 - 2.22 (m, 8H, CH<sub>2</sub>); 2.71 (s, 9H, CH<sub>3</sub> [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me]); 7.05 - 8.05 (m, 17H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -175.2 (s, 2P, μ-P); 27.4 (s, 1P, P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>3</sub>).

### 3.2 Variation des am Gold koordinierten Phosphanliganden PR''<sub>3</sub>

Das Anion ax-Li[Re<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(C(Bu)O)] (0.155 mmol) wurde nach [70] dargestellt, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und mit äquimolaren Mengen ClAuPR<sub>3</sub> (R= PhF; *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe, *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *o*-tolyl, Cy, Me, Et) versetzt, wobei sich die hellgelbe Lösung jeweils dunkler färbte. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur ca. 30 min. gerührt. Die Produkte wurden durch dickschichtchromatographische Trennung als hellgelbe Substanzen erhalten. Von Re<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(OC(Bu)AuP(*p*-PhF)<sub>3</sub>) konnten Einkristalle aus CDCl<sub>3</sub>/ Pentan -Lösung nach der Dampfdruckausgleichmethode gezüchtet werden.

**Re<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(OC(Bu)AuP(PhF)<sub>3</sub>)** 153 mg (64%) C<sub>54</sub>H<sub>44</sub>O<sub>8</sub>F<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1537.21 g mol<sup>-1</sup>). IR (THF): 2080 s, 2001 vs, 1912 sh, 1934 s, 1903 vs, 1888 vs, 1540 m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.10 - 1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.67 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 7.10 - 7.73 (m, 32H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -135.1 (s, 2P, μ-P); 37.6 (s, 1P, P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)<sub>3</sub>).

**Re<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(OC(Bu)AuP(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>)** 104 mg (43%) H<sub>50</sub>C<sub>57</sub>O<sub>11</sub>P<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1573.31 g mol<sup>-1</sup>). IR (THF): 2080 s, 2003 vs, 1930 s, 1905 sh, 1889 vs, 1539 m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.07 - 1.14 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.35 - 1.45 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 3.86 (s, 9H, OMe); 6.98 - 7.76 (m, 32H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -134.8 (s, 2P, μ-P); 36.0 (s, 1P, P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>).

**Re<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(OC(Bu)AuPCy<sub>3</sub>)** 104 mg (44%) H<sub>62</sub>C<sub>54</sub>O<sub>8</sub>P<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1501.38 g mol<sup>-1</sup>). IR (THF): 2080 s, 2001 vs, 1992 s, 1934 s, 1899 vs, 1887 vs, 1533 m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.77 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 0.8 - 1.8 (m, 30H, Cy + 3CH<sub>2</sub>); 7.11 - 7.77 (m, 20H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -135.1 (s, 2P, μ-P); 53.3 (s, 1P, PCy<sub>3</sub>).

**Re<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(OC(Bu)AuP(*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>)** 113 mg (53%) H<sub>50</sub>C<sub>45</sub>O<sub>8</sub>P<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1381.18 g mol<sup>-1</sup>). IR (THF): 2080 s, 2001 vs, 1990 s, 1934 s, 1901 vs, 1889 vs, 1537 m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.04 - 1.09 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.53 (m, 20H, *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> + CH<sub>2</sub>); 1.72 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.36 (h, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 3H, *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>); 7.08 - 7.75 (m, 20H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -135.5 (s, 2P, μ-P); 64.1 (s, 1P, P(*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>).

**Re<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(OC(Bu)AuP(*o*-tolyl)<sub>3</sub>)** 108 mg (45 %) H<sub>50</sub>C<sub>57</sub>O<sub>8</sub>P<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1525 g mol<sup>-1</sup>). IR (THF): 2079 s, 2003 vs, 1990 s, 1934 s, 1903 sh, 1895 vs, 1544 m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.63 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 0.87 - 1.13 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1.8 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>);

2.74 (s, 9H, CH<sub>3</sub>); 7.0 - 7.7 (m, 32H, Ph + tolyl). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -136.2 (s, 2P, μ-P); 26.5 (s, 1P, P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>).

**Re<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(OC(Bu)AuPMe<sub>3</sub>)** 117 mg (58%) H<sub>38</sub>C<sub>39</sub>O<sub>8</sub>P<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1297.03 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2080 s, 1999 vs, 1984 vs, 1936 s, 1897 s, 1884 s, 1531 m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.75 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 0.91 - 1.3 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 9.7 Hz, 9H, PMe<sub>3</sub>); 1.82 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 7.1 - 7.8 (m, 20H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -134.6 (s, 2P, μ-P); 2.7 (s, 1P, PMe<sub>3</sub>).

**Re<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(OC(Bu)AuPEt<sub>3</sub>)** 117 mg (56%) H<sub>44</sub>C<sub>42</sub>O<sub>8</sub>P<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1339.1 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2080 s, 1999 vs, 1984 vs, 1934 s, 1897 s, 1884 s, 1531 m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.05 - 1.9 (m, 21H, Et + 3CH<sub>2</sub>); 7.1 - 7.8 (m, 20H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -135 (s, 2P, μ-P); 37.2 (s, 1P, PEt<sub>3</sub>).

### 3.3 Variation des Nucleophils

#### 3.3.1 Umsetzungen mit LiNR<sub>2</sub> (R = *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, Cy, Et, Me)

150 mg (0.155 mmol) Re<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> werden in THF gelöst und bei -50°C mit einem Äquivalent einer LiNR<sub>2</sub>-Lösung (R = *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, Cy, Et, Me) -im Fall von R=Cy, Et in situ aus HNR<sub>2</sub> und BuLi dargestellt- versetzt. Dabei färbte sich die Lösung sofort tiefgelb. Das resultierende Monoanion (≥ 90% Umsatz) Li[Re<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(C(N(*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>)O)] wurde in situ spektroskopisch charakterisiert. Die Reaktionslösung wurde ca. 5 Minuten bei tiefer Temperatur (-80°C) gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Das THF wurde im Hochvakuum unter Eiskühlung abdestilliert. Zu dem festen Rückstand wurde eine auf 0°C gekühlte Lösung aus ClAuPPh<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben. Eine <sup>31</sup>P-NMR-Reaktionskontrolle zeigt vollständigen Umsatz zu Re<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(OC(N(R)<sub>2</sub>AuPPh<sub>3</sub>) (Isomere A und B) im Verhältnis von ca. 1:9 (A:B). Solche Produkte konnten nur für R= *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> und Cy isoliert werden.

Variante 1: Nach 5 minütiger Rührdauer wurde das Reaktionsgemisch (R = *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, Cy) dickschichtchromatographisch getrennt. Es konnte nur Isomer A isoliert werden, Isomer B zerfiel vollständig auf der sauren Kieselgeloberfläche.

Variante 2: R = *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>: Nach ca. 15 Minuten rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung durch einen Faltenfilter filtriert, um ausgefallenes LiCl abzutrennen. Nach Entfernen des Lösemittels wurden 171 mg (73 %) des Isomerengemisches A:B ca. 1:9 erhalten.

Hellgelbes  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{N}(\textit{i}\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{AuPPh}_3))$  kristallisierte aus  $\text{CDCl}_3/ n\text{-Pentan}$ . Die Bestimmung der Molekülstruktur erfolgte durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

$\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7\text{C}(\text{N}(\textit{i}\text{-C}_3\text{H}_7)_2)\text{O}]$   $^{31}\text{P}$ -NMR (THF/  $\text{CDCl}_3$ ): -131.5 (s, 2P,  $\mu\text{-P}$ ).

$\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{N}(\textit{i}\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{AuPPh}_3))$  (A): 25 mg (11%)  $\text{C}_{56}\text{H}_{49}\text{O}_8\text{P}_3\text{Re}_2\text{NAu}$  ( $M = 1526.3 \text{ g mol}^{-1}$ ). IR (THF): 2079 m, 1996 vs, 1988 sh, 1974 sh, 1932 s, 1886 vs.  $^1\text{H}$ -NMR: 0.04 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1.6 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ); 2.9 (heptett,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{R}_2\text{NH}$ ); 4.0 (heptett,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{R}_2\text{NH}$ ), 7.0 - 7.8 (m, 35H, Ph).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -133.5 (s, 2P,  $\mu\text{-P}$ ); 39.4 (s, 1P,  $\text{PPh}_3$ ).

$\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{N}(\textit{i}\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{AuPPh}_3))$  (B):  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -135.0 (s, 2P,  $\mu\text{-P}$ ); 39.11 (s, 1P,  $\text{PPh}_3$ ).

$\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{NCy}_2)\text{AuPPh}_3)$  (A): 26 mg (11%)  $\text{C}_{62}\text{H}_{57}\text{O}_8\text{P}_3\text{Re}_2\text{NAu}$  ( $M = 1606 \text{ g mol}^{-1}$ ). IR (THF): 2079 m, 1996 vs, 1986 sh, 1974 sh, 1932 s, 1891 sh, 1884 vs.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.4 - 1.7 (m, 22H, Cy); 7.0 - 7.8 (m, 35H, Ph).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -136.4 (s, 2P,  $\mu\text{-P}$ ); 38.3 (s, 1P,  $\text{PPh}_3$ ).

$\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{NCy}_2)\text{AuPPh}_3)$  (B):  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -134.8 (s, 2P,  $\mu\text{-P}$ ); 39.6 (s, 1P,  $\text{AuPPh}_3$ ).

### 3.3.2 Umsetzung mit $\text{KHB}(\textit{s}\text{-Bu})_3$

150 mg  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_8$  wurden in THF gelöst und bei  $-40^\circ\text{C}$  mit einem Äquivalent Kaliumselectrid-Lösung versetzt. Das THF wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und mit einem Äquivalent  $\text{ClAuPPh}_3$  versetzt. Die Reaktionslösung wurde 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und die vorliegenden Komponenten daraus dickschichtchromatographisch ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan } 1/1$ ) aufgetrennt. Als einzige isolierbare Fraktion resultierte der gelbe Clusterkomplex  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_6$ .

$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_6$ : 10 mg (4 %)  $\text{C}_{66}\text{H}_{50}\text{O}_6\text{P}_4\text{Re}_2\text{Au}_2$  ( $M = 1829.36 \text{ g mol}^{-1}$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1990 vw, 1968 vs, 1903 s, 1890 sh.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 6.6 - 7.6 (m, 50H, Ph).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 6.8 (s, 2P,  $\mu\text{-P}$ ); 59.0 (s, 2P,  $\text{PPh}_3$ ). IR (THF): 1990 w, 1968 s, 1905 vs, 1890 sh.

## 4 Zur Freisetzung von Gold(I)-Acylverbindungen

### 4.1 Versuche mit CO

117 mg (0.087 mmol)  $\text{ax-Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{Bu})\text{AuPEt}_3)$  wurden in ca. 5 mL THF gelöst und mit 1 bar CO-Druck für 7 d gerührt. Begleitende  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung

zeigen eine kontinuierliche Reaktion zu Zersetzungsprodukten (mehrere Signale im Bereich von  $\delta = 40$ ) und  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_8$ . Weiterhin bildete sich ein bläulicher Metallspiegel von Au(0).

## 4.2 Versuche mit $\text{PR}_3$

### 4.2.1 Reaktionssystem $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC(Ph)AuPPh}_3) + \text{PR}_3$

#### a) $\text{R} = \text{Ph}$

Zu einer Lösung von 140 mg (0.093 mmol)  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OCPh)AuPPh}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden bei  $-50^\circ\text{C}$  25 mg (0.093 mmol)  $\text{PPh}_3$  gegeben. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und 24 h gerührt. Ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte folgende Signale [ppm]: 40.6, -130.4, -133.6, -136.8. Das Lösemittel wurde entfernt, der Rückstand in THF aufgenommen und mit weiteren 25 mg  $\text{PPh}_3$  versetzt. Nach weiteren 24 h Reaktionsdauer waren im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum folgende Signale zu erkennen [ppm]: 19 (breit), -130.4, -133.6, -136.8. Das Lösemittel wurde entfernt und der Rückstand wieder in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Nach weiteren 48 h Reaktionsdauer wurde ein letztes  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Es zeigt folgende Signale [ppm]: 26, -130.4, -133.5.

#### b) $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$

138 mg (0.092 mmol)  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC(Ph)AuPPh}_3)$  wurden in 4 mL  $\text{CDCl}_3$  mit 36  $\mu\text{L}$  (0.18 mmol)  $\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$  tropfenweise versetzt. Nach 1 h wurde ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen. Es zeigte die quantitative Bildung von  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC(Ph)AuP}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3)$ , freies  $\text{PPh}_3$  und  $\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ . Eine nachfolgende Chromatographie (Laufmittel Aceton/ Hexan 1/2.5) lieferte folgende Fraktionen, die anhand ihrer spektroskopischen Daten identifiziert werden konnten (geordnet nach fallendem  $R_f$ -Wert):

**$\text{PPh}_3$**  23 mg (0.087 mmol);  **$\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC(Ph)AuP}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3)$**  50 mg (0.035 mmol)  $\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{O}_8\text{P}_3\text{Re}_2\text{Au}_1$  ( $M = 1401.17 \text{ g mol}^{-1}$ ). IR (THF): 2079 m, 2002 vs, 1990 s, 1936 s, 1901 vs, 1889 vs, 1506 w.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.2 - 1.4 (m, 18 H,  $\text{CH}_3$ ); 2.35 - 2.52 (m, 3 H, CH); 6.84 - 7.78 (m, 25 H, Ph).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -64.3 (s, 1P,  $\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ ), -138.4 (s, 2P,  $\mu\text{-P}$ ).

**$\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC(Ph)(AuP}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3)_2)$**  16 mg (0.097 mmol)  $\text{C}_{56}\text{H}_{67}\text{O}_8\text{P}_3\text{Re}_2\text{Au}_1$  ( $M = 1530.44 \text{ g mol}^{-1}$ ). IR (THF): 2079 m, 1994 vs, 1977 m, 1961 m, 1913 s, 1884 vs, 1868 vs, 1546 m.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.28 - 1.36 (m, 36 H,  $\text{CH}_3$ ); 2.41 - 2.53 (m, 6H, CH); 6.9 - 7.7 (m, 25 H, Ph).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -76.3 (s, 2P,  $\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ ), -132.2 (s, 2P,  $\mu\text{-P}$ ).

**c) R = PhF**

Zu einer Lösung von 88 mg (0.059 mmol)  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{Ph})\text{AuPPh}_3)$  in 2 mL  $\text{CDCl}_3$  wurden 38 mg (0.118 mmol)  $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$  gegeben. Nach 1 h Reaktionsdauer wurde ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufgenommen, das folgende Signale zeigte [ppm]: 30.7 (breit), 4.6 (breit), -132.0, -137.5. Dieser Ansatz wurde einer Tieftemperaturmessung unterzogen, die auch bei 223 K keine Auflösung der Signale ergab. Eine dickschichtchromatographische Aufarbeitung ergab folgende Fraktionen (geordnet nach fallendem  $R_f$ -Wert):  $\text{P}(\text{PhF})_3$  (20.6 mg, 0.058 mmol); ein Gemisch aus  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{Ph})\text{AuPPh}_3)$  und  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{Ph})\text{AuP}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3)$ , 25 mg.

**4.2.2 Reaktionssystem  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{Bu})\text{AuP}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3) + \text{PR}_3$** **a) R = PhF**

139 mg (0.079 mmol)  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{Bu})\text{AuP}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3)$  und 25 mg (0.079 mmol)  $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$  wurden in 2 mL  $\text{CDCl}_3$  gelöst und 24 h zur Reaktion gebracht. Ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte folgende Signale [ppm]: 76.3, 64.2, 27.4, -132.2, -135.1, -135.4. Die dickschichtchromatographische Aufarbeitung lieferte als einzige charakterisierbare Fraktion 11 mg (9%)  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{Bu})\text{AuP}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3)_2$ .

**$\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{Bu})\text{AuP}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3)_2$**  11mg (9%)  $\text{C}_{54}\text{H}_{71}\text{O}_8\text{P}_3\text{Re}_2\text{Au}_1$  ( $M = 1510.45 \text{ g mol}^{-1}$ ). IR (THF): 2079 m, 1994 vs, 1977 m, 1961 m, 1913 s, 1884 vs, 1868 vs, 1546 m.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.87 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.9 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.26 - 1.35 (m, 42 H,  $\text{CH}_3 + \text{CH}_2$ ); 2.4 - 2.5 (m, 2H, CH); 7.16 - 7.83 (m, 20H, Ph).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 76 (s, 2P,  $\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ ), -132.2 (2, 2P,  $\mu\text{-P}$ ).

**b) R =  $i\text{-C}_3\text{H}_7$** 

101 mg (0.073 mmol)  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{Bu})\text{AuP}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3)$  wurden mit 14  $\mu\text{L}$  (0.073 mmol)  $\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$  in 1.5 mL  $\text{CDCl}_3$  versetzt und 48 h zur Reaktion gebracht. Ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigte die Signale von  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{Bu})\text{AuP}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3)_2$ .

**4.3 Reaktion mit  $\text{NCCMe}_3$  in verschiedenen Lösemitteln****4.3.1  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{Bu})\text{AuPPh}_3) / \text{CDCl}_3$** 

150 mg (0.1 mmol)  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{Bu})\text{AuPPh}_3)$  wurden mit 11  $\mu\text{L}$   $\text{NCCMe}_3$  (0.1 mmol) in 4 mL  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Die Reaktion wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch überwacht. Nach 4 d Reaktionsdauer hatte sich ein blauer Gold-Metallspiegel gebildet. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum war kein Edukt mehr nachweisbar. Es sind

mehrere Signale im Bereich von 10 - 50 ppm zu beobachten, die keiner Verbindung zugeordnet werden können. Lediglich bei -140.5 ppm wird ein Singulet beobachtet, das die Bildung von  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{NCCMe}_3)$  beweist. Nach Filtration des Reaktionsansatzes über Kieselgel konnten 40 mg  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{NCCMe}_3)$  isoliert werden.

**$\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{ax-NCCMe}_3)$**  40 mg (39 %)  $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_1\text{O}_7\text{P}_2\text{Re}_2$  ( $M = 1021.99 \text{ g mol}^{-1}$ ). IR (THF): 2080 m, 2015 vs, 2003 s, 1994 sh, 1983 m, 1924 sh, 1913 vs.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.8 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ); 7.16 - 7.82 (m, 20H, Ph).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): -140.5 (s, 1P,  $\mu\text{-P}$ ).

#### 4.3.2 $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{Bu})\text{AuPPh}_3) / \text{C}_6\text{D}_6$

113 mg (0.076 mmol)  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{Bu})\text{AuPPh}_3)$  wurden mit 8  $\mu\text{L}$  (0.076 mmol)  $\text{NCCMe}_3$  in 2 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Die  $^{31}\text{P-NMR}$ -Kontrolle ergab die gleichen Beobachtungen, jedoch war die Reaktion bereits nach 24 h beendet.

#### 4.3.3 $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{Bu})\text{AuP}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3) / \text{CDCl}_3$

Zu 104 mg (0.075 mmol)  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{OC}(\text{Bu})\text{AuP}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3)$  in 1.5 mL  $\text{CDCl}_3$  wurden 8  $\mu\text{L}$  (0.075 mmol)  $\text{NCCMe}_3$  gegeben. Nach 7 d war die Reaktion beendet. Im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum waren außer dem Signal bei -140.5 ppm [ $\text{ax-Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{NCCMe}_3)$ ] mehrere intensitätsschwache Signale zwischen 62 und 75 ppm ersichtlich.

### 5 Vergleichende Umsetzung von $\text{M}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}^a)_2(\text{CO})_8$ mit je einem Äquivalent $\text{R}'\text{Li}$ ( $\text{M}=\text{Mn, Re}$ ; $\text{R}^a = \text{Cy, Ph}$ , $\text{R}' = \text{organischer Rest}$ )

#### 5.1 Folgereaktion mit 2 Äquivalenten $\text{ClAuPR}_3$ ( $\text{R} = \text{Ph, PhF}$ )

125 mg  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  bzw. 100 mg  $\text{Mn}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  (0.189 mmol) wurden in THF gelöst und mit jeweils einem Äquivalent  $\text{R}'\text{Li}$ -Lösung ( $\text{R}' = n\text{-Bu}$  für  $\text{MnRe}$ ;  $\text{R}' = \text{Ph}$  für  $\text{Mn}_2$ ) bei  $-90^\circ\text{C}$  tropfenweise versetzt. Nach 10 minütiger Rührdauer bei  $-80^\circ\text{C}$  wurde das Kältebad entfernt und der roten Lösung 2 Äquivalente  $\text{ClAuPR}_3$  ( $\text{R} = \text{PhF}$  für  $\text{MnRe}$ ;  $\text{Ph}$  für  $\text{Mn}_2$ ) zugesetzt. Eine nachfolgende Chromatographie ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/ n\text{-Hexan}$  1/1) lieferte  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8 + \text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$  bzw.  $\text{Mn}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8 + \text{Mn}_2(\text{AuPPh}_3)_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$

**$\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$**  66 mg (30 %)  $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{O}_8\text{F}_3\text{P}_2\text{MnReAu}$  ( $M = 1175.73 \text{ g mol}^{-1}$ ): ber.: C: 38.82 H: 2.91 gef.: C: 38.67 H: 3.09. IR( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2023 m, 1981 vs, 1952 s, 1931 s.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.86 - 2.29 (m, 22 H, Cy); 7.16 - 7.57 (m, 12H, Ph).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 71.9 (s, 1P,  $\text{P}(\text{PhF})$ ); 196.7 (s, 1P,  $\text{PCy}_2$ ).

**MnRe(AuP(PhF)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>6</sub>** 24 mg (6%) C<sub>72</sub>H<sub>58</sub>O<sub>6</sub>F<sub>9</sub>P<sub>4</sub>MnReAu (M = 2146.17 g mol<sup>-1</sup>): ber.: C: 40.29 H: 2.72 gef.: C: 39.87 H: 3.09. IR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1969 m, 1941 vs, 1888 s. <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 55.5 (s, 1P, P(PhF)); 66.3 (s, 2P, P(PhF)); 216.3 (s, 1P, PCy<sub>2</sub>).

**Mn<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub>** 20 mg (11 %) Daten in [88]

**Mn<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>6</sub>** 20 mg (2%) Daten in [88]

## 5.2 1 Äquivalent ClAuP(PhF)<sub>3</sub>/ P(PhF)<sub>3</sub> und ClAgPPh<sub>3</sub>/PPh<sub>3</sub>

0.189 mmol MnRe(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub> (125 mg) bzw. Mn<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub> (100 mg) wurden in ca. 8 mL THF gelöst und bei -90°C mit einem Äquivalent RLi-Lösung in Hexan (R' = *n*-Bu (MnRe), Ph (Mn<sub>2</sub>)) tropfenweise versetzt. Nach 15 minütigem Rühren bei tiefen Temperaturen wurde das Kältebad entfernt und die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. In diese jeweils tiefrote Lösung wurde eine Lösung aus einem Äquivalent ClAuP(PhF)<sub>3</sub> und einem Äquivalent P(PhF)<sub>3</sub> in ca. 10 mL THF getropft bzw. ClAgPPh<sub>3</sub>/PPh<sub>3</sub> als Feststoffgemisch zugegeben, wobei sich die Lösung aufhellte. Nach weiteren 10 Minuten wurde das Produktgemisch zur Trockene eingengt und dickschichtchromatographisch in die Komponenten aufgetrennt (Laufmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ *n*-Hexan 1:1). In der obersten Fraktion lief stets ein Gemisch aus Edukt und MnM(AuP(PhF)<sub>3</sub>)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub> [M = Mn, Re] (MnRe: 80 mg, Mn<sub>2</sub>: 43 mg). Die zweite enthielt das gewünschte Produkt. Bei der MnRe-Umsetzung mit ClAuP(PhF)<sub>3</sub> wurde 5% MnReAu<sub>3</sub> beobachtet. Für MnRe/Ag-Umsetzung konnte als einziges Produkt MnRe(AgPPh<sub>3</sub>)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>PPh<sub>3</sub> isoliert werden.

**Mn<sub>2</sub>(AuP(PhF)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub>** C<sub>38</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub>F<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>Au (M = 1044.46 g mol<sup>-1</sup>). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.87 - 2.33 (m, 22 H, Cy); 6.99 - 7.62 (m, 12H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 61.3 (s, 1P, P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)); 250.1 (s, 1P, PCy<sub>2</sub>).

**Mn<sub>2</sub>(AuP(PhF)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>(äq-P(PhF)<sub>3</sub>)** 43 mg (17 %) C<sub>55</sub>H<sub>46</sub>O<sub>7</sub>F<sub>6</sub>P<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>Au (M = 1332.72 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2029 m, 2013 w, 1982 sh, 1967 sh, 1949 vs, 1015 s, 1903 sh. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.84 - 2.38 (m, 22 H, Cy); 6.81 - 7.67 (m, 24H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 61.4 (s, 1P, AuP(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)<sub>3</sub>); 79.6 (s, 1P, P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)<sub>3</sub>); 233.7 (s, 1P, PCy<sub>2</sub>).

**MnRe(AuP(PhF)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>(äq-P(PhF)<sub>3</sub>)** 90 mg (32 %) C<sub>55</sub>H<sub>46</sub>O<sub>7</sub>F<sub>6</sub>P<sub>3</sub>MnReAu (M = 1463.98 g mol<sup>-1</sup>): ber.: C: 45.09 H: 3.23 gef.: C: 44.82 H: 3.67. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2036 w, 2003 m, 1953 vs, 1915 vs. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.84 - 2.39 (m, 22 H, Cy); 6.81 - 7.69 (m, 24H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 25.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 76 Hz, 1P, P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)<sub>3</sub>); 72.06 (s, 1P, AuP(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)<sub>3</sub>); 180.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 76 Hz, 1P, PCy<sub>2</sub>).

**MnRe(AgPPh<sub>3</sub>)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>(äq-PPh<sub>3</sub>)** 50 mg (22 %) C<sub>55</sub>H<sub>52</sub>O<sub>7</sub>P<sub>3</sub>MnReAg (M = 1266.94 g mol<sup>-1</sup>). IR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2025 w, 1984 m, 1940 vs, 1901 s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.87 - 2.39 (m, 22H, Cy); 6.9 - 7.71 (m, 30H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 13.3 (2d, <sup>1</sup>J<sub>P107Ag</sub> = 407 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P109Ag</sub> = 497 Hz, 1P, AgPPh<sub>3</sub>); 21.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 71 Hz, 1P, PPh<sub>3</sub>); 163.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 71 Hz, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>).

### 5.3 1 Äquivalent ClAuPR<sub>3</sub>/ HPR<sup>b</sup><sub>2</sub>

#### Umsetzungen mit Re<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PR<sup>a</sup>)<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>

150 mg Re<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PR<sup>a</sup>)<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (0.189 mmol) (R<sup>a</sup> = Cy, Ph) wurden mit einem Äquivalent PhLi bei -90°C tropfenweise versetzt. Nach 15 minütigem rühren bei tiefer Temperatur wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und mit einer Lösung von 0.189 mmol ClAuPR<sub>3</sub> (R = Ph, Cy, Et) in THF tropfenweise versetzt. Das Lösemittel wurde abdestilliert, der Rückstand in MeOH aufgenommen und mit einem Äquivalent HPR<sup>b</sup><sub>2</sub> (R<sup>b</sup> = Ph, Cy, Et, *i*-Bu) bzw. H<sub>2</sub>PCy umgesetzt. Nach ca. 1 h Reaktionsdauer wurde der entstandene Niederschlag abzentrifugiert. Die Produkte wurden als gelbe, amorphe Niederschläge erhalten.

**Re<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)(μ-PPh<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>(ax-HPPh<sub>2</sub>)** 177 mg (67 %) C<sub>49</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub>P<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1399.12 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2063 m, 1998 vs, 1974 vs, 1957 s, 1920 vs, 1897 s. UV/ VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ε (241 nm) = 7.51\*10<sup>6</sup> L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, ε (368 nm) (schulter) = 1.26\*10<sup>6</sup> L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.7 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 355 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 11.4 Hz, 1H, HPPh<sub>2</sub>); 6.55 - 7.9 (m, 35H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -4.1 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 13 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 7 Hz, 1P, HPPh<sub>2</sub>); 82.6 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 16 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 7 Hz, 1P, PPh<sub>3</sub>); 127.1 (pseudo-t, J<sub>PP</sub> = 14.5 Hz, 1P, μ-PPh<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -4.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 355 Hz, 1P, HPPh<sub>2</sub>); 82.6 (s, 1P, PPh<sub>3</sub>); 127.2 (s, 1P, μ-PPh<sub>2</sub>).

**Re<sub>2</sub>(AuPCy<sub>3</sub>)(μ-PPh<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>(ax-HPEt<sub>2</sub>)** 164 mg (66 %) C<sub>41</sub>H<sub>54</sub>O<sub>7</sub>P<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1321.17 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2057 m, 1988 vs, 1987 s, 1945s, 1911 vs, 1884 s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.84 - 2.46 (m, 43H, Cy + Et); 2.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 333 Hz, 1H, HPEt<sub>2</sub>), 7.18 - 7.93 (m, 10H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -21.3 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 15.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 4.7 Hz, 1P, HPEt<sub>2</sub>); 98.7 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 4.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 15.5 Hz, 1P, PCy<sub>3</sub>); 130.4 (pseudo-t, J<sub>PP</sub> = 15.6 Hz, 1P, PPh<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -21.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 333 Hz, 1P, HPEt<sub>2</sub>); 98.7 (s, 1P, PCy<sub>3</sub>); 130.4 (s, 1P, PPh<sub>2</sub>).

**Re<sub>2</sub>(AuPEt<sub>3</sub>)(μ-PPh<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>(ax-HPPh<sub>2</sub>)** 142 mg (70 %) C<sub>37</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub>P<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1254.99 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2059 m, 1994 vs, 1971 s, 1951 s, 1916 vs, 1891 s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.89 - 1.32 (m, 9H, CH<sub>3</sub>); 1.8 - 2.1 (m, 6H, CH<sub>2</sub>); 4.8 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 356 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 11.4 Hz, 1H, HPPh<sub>2</sub>); 7.17 - 7.9 (m, 20H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -4.8 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 13.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 6.4 Hz, 1P, HPPh<sub>2</sub>); 84.6 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 16.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 6.4 Hz, 1P, PEt<sub>3</sub>); 132.4 (pseudo-t, J<sub>PP</sub> = 14.9 Hz, 1P, μ-PPh<sub>2</sub>).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -4.8 (d,  $^1J_{\text{PH}} = 356$  Hz, 1P,  $\text{HPPH}_2$ ); 84.6 (s, 1P,  $\text{PEt}_3$ ); 132.4 (s, 1P,  $\mu\text{-PPh}_2$ ).

**$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{ax-HPPH}_2)$**  139 mg (52 %)  $\text{C}_{49}\text{H}_{48}\text{O}_7\text{P}_3\text{Re}_2\text{Au}$  ( $M = 1411.21$  g  $\text{mol}^{-1}$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2054 m, 1990 vs, 1963 s, 1946 s, 1915 vs, 1893 s.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.1 - 2.3 (m, 22H, Cy), 5.8 (d,  $^1J_{\text{PH}} = 344$  Hz, 1H,  $\text{HPPH}_2$ ); 6.6 - 7.6 (m, 25 H, Ph).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -14.1 (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 21$  Hz,  $^3J_{\text{PP}} = 9$  Hz, 1P,  $\text{HPPH}_2$ ); 81.7 (dd,  $^3J_{\text{PP}} = 13$  Hz,  $^3J_{\text{PP}} = 9$  Hz, 1P,  $\text{PPh}_3$ ); 143.3 (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 21$  Hz,  $^3J_{\text{PP}} = 13$  Hz, 1P,  $\text{PCy}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -14.1 (d,  $^1J_{\text{PH}} = 344$  Hz, 1P,  $\text{HPPH}_2$ ); 81.7 (s, 1P,  $\text{PPh}_3$ ); 143.3 (s, 1P,  $\text{PCy}_2$ ).

**$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{ax-HPEt}_2)$**  110 mg (44 %)  $\text{C}_{41}\text{H}_{48}\text{O}_7\text{P}_3\text{Re}_2\text{Au}$  ( $M = 1315.12$  g  $\text{mol}^{-1}$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2052 m, 1986 vs, 1961 s, 1944 s, 1913 s, 1888 m.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.9 - 2.0 (m, 32H, Cy + Et); 3.53 (d,  $^1J_{\text{PH}} = 321$  Hz, 1H,  $\text{HPEt}_2$ ), 6.9 - 7.65 (m, 15H, Ph).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -30 (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 19$  Hz,  $^3J_{\text{PP}} = 6.3$  Hz, 1P,  $\text{HPEt}_2$ ); 83.72 (dd,  $^3J_{\text{PP}} = 6.7$  Hz,  $^3J_{\text{PP}} = 13$  Hz, 1P,  $\text{PPh}_3$ ); 143.2 (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 22$  Hz,  $^3J_{\text{PP}} = 13$  Hz, 1P,  $\text{PCy}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -30 (d,  $^1J_{\text{PH}} = 320$  Hz, 1P,  $\text{HPEt}_2$ ); 83.7 (s, 1P,  $\text{PPh}_3$ ); 143.2 (s, 1P,  $\mu\text{-PCy}_2$ ).

**$\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{ax-HPCy}_2)$**  175 mg (65 %)  $\text{C}_{49}\text{H}_{78}\text{O}_7\text{P}_3\text{Re}_2\text{Au}$  ( $M = 1441.45$  g  $\text{mol}^{-1}$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2048 m, 1980 vs, 1955 s, 1940 s, 1903 s, 1878 m.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.2 - 2.3 (m, 77H, Cy); 3.42 (dd,  $^1J_{\text{PH}} = 320$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 7$  Hz, 1H,  $\text{HPCy}_2$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -1.32 (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 21$  Hz,  $^3J_{\text{PP}} = 4.2$  Hz, 1P,  $\text{HPCy}_2$ ); 99.6 (dd,  $^3J_{\text{PP}} = 5$  Hz,  $^3J_{\text{PP}} = 12$  Hz, 1P,  $\text{PCy}_3$ ); 140.5 (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 21$  Hz,  $^3J_{\text{PP}} = 12$  Hz, 1P,  $\text{PCy}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -1.33 (d,  $^1J_{\text{PH}} = 320$  Hz, 1P,  $\text{HPCy}_2$ ); 99.6 (s, 1P,  $\text{PCy}_3$ ); 144.6 (s, 1P,  $\mu\text{-PCy}_2$ ).

**$\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{ax-HPEt}_2)$**  178 mg (70 %)  $\text{C}_{41}\text{H}_{66}\text{O}_7\text{P}_3\text{Re}_2\text{Au}$  ( $M = 1333.27$  g  $\text{mol}^{-1}$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2048 w, 1982 vs, 1957s, 1938 a, 1903 s, 1878 m.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.9 - 2.0 (m, 65H, Cy + Et); 3.56 (d,  $^1J_{\text{PH}} = 323$  Hz, 1H,  $\text{HPEt}_2$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -28.2 (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 22$  Hz,  $^3J_{\text{PP}} = 5.5$  Hz, 1P,  $\text{HPEt}_2$ ); 97.4 (dd,  $^3J_{\text{PP}} = 5.5$  Hz,  $^3J_{\text{PP}} = 12.5$  Hz, 1P,  $\text{PCy}_3$ ); 145 (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 22$  Hz,  $^3J_{\text{PP}} = 12.5$  Hz, 1P,  $\text{PCy}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -28.2 (d,  $^1J_{\text{PH}} = 323$  Hz, 1P,  $\text{HPEt}_2$ ); 97.3 (s, 1P,  $\text{PCy}_3$ ); 144.9 (s, 1P,  $\mu\text{-PCy}_2$ ).

**$\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{ax-HP}(i\text{-Bu})_2)$**  208 mg (80 %)  $\text{C}_{45}\text{H}_{74}\text{O}_7\text{P}_3\text{Re}_2\text{Au}$  ( $M = 1389.38$  g  $\text{mol}^{-1}$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2048 m, 1980 vs, 1957 s, 1940 s, 1901 s, 1878 m.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.74 - 2.0 (m, 73H, Cy + Bu); 3.7 (dd,  $^1J_{\text{PH}} = 323$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 5.2$  Hz, 1H,  $\text{HP}(i\text{-Bu})_2$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -58.1 (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 22.1$  Hz,  $^3J_{\text{PP}} = 5.3$  Hz, 1P,  $\text{HP}(i\text{-Bu})_2$ ); 97.7 (dd,  $^3J_{\text{PP}} = 5.5$  Hz,  $^3J_{\text{PP}} = 12.5$  Hz, 1P,  $\text{PCy}_3$ ); 145.8 (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 22.5$  Hz,  $^3J_{\text{PP}} = 12.5$  Hz, 1P,  $\text{PCy}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -58.03 (d,  $^1J_{\text{PH}} = 323$  Hz, 1P,  $\text{HP}(i\text{-Bu})_2$ ); 97.6 (s, 1P,  $\text{PCy}_3$ ); 145.7 (s, 1P,  $\mu\text{-PCy}_2$ ).

**Re<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>(ax-HP(*i*-Bu)<sub>2</sub>)** 42 mg (16%) C<sub>45</sub>H<sub>56</sub>O<sub>7</sub>P<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1371.23 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2052 m, 1986 vs, 1961s, 1945 s, 1913s, 1886 m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.8 - 2.3 (m, 40H, Cy + Bu); 3.74 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 320 Hz, 1H, HP(*i*-Bu)<sub>2</sub>); 7.46 - 7.62 (m, 15H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -61 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 22.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 6 Hz, 1P, HP(*i*-Bu)<sub>2</sub>); 83.2 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 13 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 6 Hz, 1P, PPh<sub>3</sub>); 144.3 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 22.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 13 Hz, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -61 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 320 Hz, 1P, HP(*i*-Bu)<sub>2</sub>); 83.2 (s, 1P, PPh<sub>3</sub>); 144.3 (s, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>).

**Re<sub>2</sub>(Au(HPCy<sub>2</sub>))(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>(ax-HPCy<sub>2</sub>)** 125 mg (49 %) C<sub>43</sub>H<sub>68</sub>O<sub>7</sub>P<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1359.31 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2050 m, 1982 vs, 1959 vs, 1941 vs, 1906 vs, 1880 s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.89 - 2.5 (m, 66 H, Cy); 3.35 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 318 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 7.3 Hz, 1H, (Au)HPCy<sub>2</sub>); 5.64 (ddd, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 324 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 6.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 3.9 Hz, 1H, HPCy<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -0.75 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 21 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 4.5 Hz, 1P, HPCy<sub>2</sub>); 70.3 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 13 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 4.5 Hz, 1P, Au-PHCy<sub>2</sub>); 144.8 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 13 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 21 Hz, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{H}-NMR(CDCl<sub>3</sub>): -1.34 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 324 Hz, 1P, HPCy<sub>2</sub>); 70.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 318 Hz, 1P, HPCy<sub>2</sub>); 144 (s, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>).

**Re<sub>2</sub>(Au(HP(*i*-Bu)<sub>2</sub>))(μ-PPh<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>(ax-HP(*i*-Bu)<sub>2</sub>)** 86 mg (37%) C<sub>35</sub>H<sub>48</sub>O<sub>7</sub>P<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1243.06 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2061 m, 1992 vs, 1970 s, 1949 s, 1913 vs, 1888 s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.59 - 2.25 (m, 32 H, *i*-Bu); 2.96 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 331 Hz, 1H, HP(*i*-Bu)<sub>2</sub>); 5.64 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 329 Hz, 1H, HP(*i*-Bu)<sub>2</sub>); 7.2 - 7.96 (m, 10H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -53.8 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 17.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 5 Hz, 1P, HP(*i*-Bu)<sub>2</sub>); 29.8 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 17.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 5.4 Hz, 1P, Au-PH(*i*-Bu)<sub>2</sub>); 132 (pseudo-t, J<sub>PP</sub> = 17.2 Hz, 1P, μ-PPh<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -53.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 331 Hz, 1P, HP(*i*-Bu)<sub>2</sub>); 29.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 329 Hz, 1P, HP(*i*-Bu)<sub>2</sub>); 132 (s, 1P, μ-PPh<sub>2</sub>).

**Re<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>(ax-H<sub>2</sub>PCy)** 155 mg (61%) C<sub>43</sub>H<sub>50</sub>O<sub>7</sub>P<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1341.16 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2053 m, 1988 vs, 1963 s, 1945 s, 1913 s, 1891 sh. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.2 - 2.3 (m, 33H, Cy); 3.56 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 320 Hz, 1H, H<sub>2</sub>PCy); 3.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 329 Hz, 1H, H<sub>2</sub>PCy); 7.08 - 7.91 (m, 15H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -73.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 22 Hz, H<sub>2</sub>PCy); 84.5 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 8.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 13 Hz, 1P, PPh<sub>3</sub>); 143.4 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 22 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 13 Hz, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P-NMR{H}(CDCl<sub>3</sub>): -73.8 (t, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 321 Hz + 329 Hz, 1P, H<sub>2</sub>PCy); 84.2 (s, 1P, PPh<sub>3</sub>); 143.4 (s, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>).

**Re<sub>2</sub>(AuPCy<sub>3</sub>)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>(ax-H<sub>2</sub>PCy)** 198 mg (77%) C<sub>43</sub>H<sub>68</sub>O<sub>7</sub>P<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1359.31 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2050 m, 1986 vs, 1957 s, 1940 s, 1905 vs, 1884 m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.2 - 2.4 (m, 66H, Cy); 3.53 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 319 Hz, 1H, H<sub>2</sub>PCy); 3.98 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 330 Hz, 1H, H<sub>2</sub>PCy). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -72.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 18 Hz, H<sub>2</sub>PCy); 99.13 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 12.5 Hz, 1P, PCy<sub>3</sub>); 145.5 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 23 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 12.5 Hz, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P-NMR{H}(CDCl<sub>3</sub>): -72.4 (t, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 319 Hz + 330 Hz, 1P, H<sub>2</sub>PCy); 99.1 (s, 1P, PCy<sub>3</sub>); 145.5 (s, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>).

**Re<sub>2</sub>(AuPEt<sub>3</sub>)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>(ax-H<sub>2</sub>PCy)** 153 mg (67%) C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>7</sub>P<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1197.03 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2050 m, 1986 vs, 1959 s, 1940 s, 1905 vs, 1886 m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.9 - 2.2 (m, 48H, Cy + Et); 3.68 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 319 Hz, 1H, H<sub>2</sub>PCy); 3.84 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 330 Hz, 1H, H<sub>2</sub>PCy). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -73.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 16 Hz, H<sub>2</sub>PCy); 85.3 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 13 Hz, 1P, PEt<sub>3</sub>); 148.6 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 22 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 13 Hz, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P-NMR{H}(CDCl<sub>3</sub>): -73.4 (t, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 319 Hz + 330 Hz, 1P, H<sub>2</sub>PCy); 85.3 (s, 1P, PEt<sub>3</sub>); 148.6 (s, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>).

#### Umsetzungen mit MnM(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub> (M = Mn, Re)

125 mg MnRe(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub> (0.189 mmol) bzw. 100 mg Mn<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub> wurden mit einem Äquivalent RLi (R = *n*-Bu für MnReHP, R = Ph für Mn<sub>2</sub>HP) bei -90°C tropfenweise versetzt. Nach 15 minütigem Rühren bei tiefer Temperatur wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und mit einer Lösung von einem Äquivalent ClAuP(PhF)<sub>3</sub> und einem Äquivalent HPPH<sub>2</sub> in THF tropfenweise versetzt. Die zuvor jeweils tiefrote Lösung wurde heller. Das Lösemittel wurde abdestilliert und der Rückstand dickschichtchromatographisch aufgetrennt (Laufmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ *n*-Hexan 1/1). In der oberen Fraktion lief ein Gemisch aus Edukt und MnReAuP(PhF)<sub>3</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub> (30 mg). Bei der Umsetzung von Mn<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub> konnte kein Produkt isoliert werden (Zersetzung auf der Kieselgeloberfläche).

**MnRe(AuP(PhF)<sub>3</sub>)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>(ax-HPPH<sub>2</sub>)** 115 mg (46 %) C<sub>49</sub>H<sub>45</sub>O<sub>7</sub>F<sub>3</sub>P<sub>3</sub>MnReAu (M = 1333.92 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2053 w, 2003 sh, 2031 m, 1988 vs, 1972 s, 1953 vs, 1913 vs. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.87 - 2.39 (m, 22H, Cy), 5.8 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 346 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 4 Hz, 1H, HPPH<sub>2</sub>); 6.75 - 7.65 (m, 22 H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -14.1 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 22 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 7.4 Hz, 1P, HPPH<sub>2</sub>); 72.5 (s, 1P, P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)<sub>3</sub>); 193.1 (s, 1P, PCy<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -12.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 346 Hz, 1P, HPPH<sub>2</sub>); 72.5 (s, 1P, P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)<sub>3</sub>); 193.1 (s, 1P, PCy<sub>2</sub>).

#### **5.4 Salze PPh<sub>4</sub>[Re<sub>2</sub>(AuPR<sub>3</sub>)(μ-PR<sup>a</sup>)<sub>2</sub>(μ-PR<sup>b</sup>)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>] (R, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> = Ph, Cy, Et)**

0.1 mmol Re<sub>2</sub>(AuPR<sub>3</sub>)(μ-PR<sup>a</sup>)<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(ax-HPR<sup>b</sup>)<sub>2</sub> wurden in THF suspendiert, mit 0.1 mmol DBU (16 μL) versetzt und solange bestrahlt, bis das Edukt im IR-Spektrum nicht mehr nachweisbar war. Danach wurden 0.1 mmol PPh<sub>4</sub>Br (42 mg) zugegeben und das Lösemittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in MeOH aufgenommen und mit H<sub>2</sub>O gefällt. Die Fällung wurde abgenutscht, mit H<sub>2</sub>O und Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

**PPh<sub>4</sub>[Re<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]** 112 mg (66 %) C<sub>72</sub>H<sub>55</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1709.5 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1977 w, 1951 vs, 1901 sh, 1874 s, 1863 sh. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6.7 - 7.8 (m, 55H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 15.6 (s, 2P, μ-PPh<sub>2</sub>); 23.7 (s, 1P, PPh<sub>4</sub>); 81 (s, 1P, PPh<sub>3</sub>).

**PPh<sub>4</sub>[Re<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)(μ-PPh<sub>2</sub>)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>6</sub>]** 132 mg (77 %) C<sub>72</sub>H<sub>67</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1721.59 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1963 w, 1940 vs, 1901 sh, 1862 s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.7 - 3.3 (m, 22H, Cy), 6.8 - 7.8 (m, 45H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 20 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 11.3 Hz, 1P, μ-PPh<sub>2</sub>); 23.8 (s, 1P, PPh<sub>4</sub>); 34.4 (s, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>); 79.4 (s, 1P, PPh<sub>3</sub>).

**PPh<sub>4</sub>[Re<sub>2</sub>(AuPCy<sub>3</sub>)(μ-PEt<sub>2</sub>)(μ-PPh<sub>2</sub>)(CO)<sub>6</sub>]** 84 mg (52 %) C<sub>64</sub>H<sub>73</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1631.55 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1970 w, 1938 vs, 1913 sh, 1872 sh, 1863 s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.7 - 1.9 (m, 65H, Cy + Et), 7.2 - 7.9 (m, 20H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2.7 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 6.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 19.8 Hz, 1P, μ-PEt<sub>2</sub>); 15.1 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 6.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 19.8 Hz, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>); 23.8 (s, 1P, PPh<sub>4</sub>); 97.3 (pseudo-t, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 6.1 Hz, 1P, PCy<sub>3</sub>).

**PPh<sub>4</sub>[Re<sub>2</sub>(AuPEt<sub>3</sub>)(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]** 72 mg (46 %) C<sub>60</sub>H<sub>55</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>Re<sub>2</sub>Au (M = 1565.36 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1965 w, 1947 vs, 1887 sh, 1870 s, 1855 sh. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.8 - 2.2 (m, 30H, Et); 6.6 - 7.8 (m, 40H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 16.8 (s, 2P, μ-PPh<sub>2</sub>); 23.7 (s, 1P, PPh<sub>4</sub>); 86.2 (s, 1P, PPh<sub>3</sub>).

### 5.5 Re<sub>2</sub>(AuPR<sub>3</sub>)(M<sup>1</sup>PR<sub>3</sub>)(μ-PR<sup>a</sup>)<sub>2</sub>(μ-PR<sup>b</sup>)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> (M<sup>1</sup> = Au, Ag, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> = Cy, Ph, Et)

Zu einer Lösung von PPh<sub>4</sub>[Re<sub>2</sub>AuPR<sub>3</sub>(μ-PR<sup>a</sup>)<sub>2</sub>(μ-PR<sup>b</sup>)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>] in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden äquimolare Stoffmengen ClM<sup>1</sup>PR<sub>3</sub> (M<sup>1</sup> = Au, Ag) zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt, bis die Reaktion nicht mehr fortschreitet (IR-Spektroskopische Kontrolle).

Nach chromatographischer Aufarbeitung (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ *n*-Hexan 1/1) wurden folgender Cluster des Typs Re<sub>2</sub>(AuPR<sub>3</sub>)(M<sup>1</sup>PR<sub>3</sub>)(μ-PR<sup>a</sup>)<sub>2</sub>(μ-PR<sup>b</sup>)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> erhalten:

**Re<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>** (25 %) C<sub>66</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>Re<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> (M = 1829.36 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1990 vw, 1968 vs, 1903 s, 1890 sh. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6.6 - 7.6 (m, 50H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6.8 (s, 2P, μ-P); 59.0 (s, 2P, PPh<sub>3</sub>).

**Re<sub>2</sub>(AuPEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>** (40%) C<sub>42</sub>H<sub>62</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>Re<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> (M = 1553.19 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1984 vw, 1963 vs, 1895 s, 1884 sh. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.83 - 0.96 (m, 18H, CH<sub>3</sub>); 1.27 - 1.55 (m, 12H, CH<sub>2</sub>); 6.6 - 7.6 (m, 20H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 18.3 (s, 2P, μ-P); 57.4 (s, 2P, PEt<sub>3</sub>).

**Re<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ-PPh<sub>2</sub>)(CO)<sub>6</sub>** (50%) C<sub>66</sub>H<sub>62</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>Re<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> (M = 1841.43 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1984 w, 1963 vs, 1897 s, 1880 sh. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.6 - 2.2 (m, 22H, Cy); 6.5 -

7.8 (m, 40H, Ph).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 9.7 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 22$  Hz, 1P,  $\mu\text{-PPh}_2$ ); 31.8 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 22$  Hz, 1P,  $\mu\text{-PCy}_2$ ), 57 (s (breit), 2P,  $\text{PPh}_3$ ).

**$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PEt}_2)(\text{CO})_6$**  (46 %)  $\text{C}_{58}\text{H}_{62}\text{O}_6\text{P}_4\text{Re}_2\text{Au}_2$  ( $M = 1745.36$  g mol $^{-1}$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1984 w, 1963 vs, 1897 s, 1880 sh.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.6 - 2.2 (m, 32H, Cy+Et); 6.5 - 7.8 (m, 30H, Ph).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 58.7 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 36$  Hz, 1P,  $\text{PPh}_3$ ); 59.4 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 12$  Hz, 1P,  $\text{AuPPh}_3$ ); 149.2 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 34$  Hz, 1P,  $\mu\text{-PEt}_2$ ); 188.3 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 34$  Hz, 1P,  $\mu\text{-PCy}_2$ ).

**$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{AgPPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_6$**  (20 %)  $\text{C}_{66}\text{H}_{50}\text{O}_6\text{P}_4\text{Re}_2\text{AuAg}$  ( $M = 1740.26$  g mol $^{-1}$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1996 vw, 1967 vs, 1899 m, 1880 sh.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 6.7 - 7.5 (m, 50H, Ph).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -4.4 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 3$  Hz, 1P,  $\mu\text{-PPh}_2$ ); -4.28 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 7$  Hz, 1P,  $\mu\text{-PPh}_2$ ); 14.57 (2dd,  $^1J_{\text{P}(109\text{Ag})} = 523$  Hz,  $2^3J_{\text{PP}} = 7$  Hz,  $^1J_{\text{P}(107\text{Ag})} = 453$  Hz, 1P,  $^{107/109}\text{AgPPh}_3$ ); 66.91 (ddd,  $^2J_{\text{P}(107/109\text{Ag})} = 52$  Hz,  $^3J_{\text{PP}} = 7$  Hz,  $^3J_{\text{PP}} = 3$  Hz, 1P,  $\text{AuPPh}_3$ ).

## 5.6 $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6$

100 mg  $\text{MnReAuP}(\text{PhF})_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{ax-HPPH}_2)$  (0.083 mmol) wurden mit jeweils einem Äquivalent DBU und  $\text{ClAuP}(\text{PhF})_3$  in THF bestrahlt, bis kein Edukt mehr zu erkennen war. Die schwarze Lösung wurde vom Lösemittel befreit und die Produkte mittels einer Dickschichtplatte getrennt. Es konnten zwei Fraktionen isoliert werden:  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{äq-P}(\text{PhF})_3)$  (8.5 mg = 7%) und der nachfolgende vierkernige Cluster.

**$\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6$**  14 mg (10 %)  $\text{C}_{66}\text{H}_{62}\text{O}_6\text{P}_4\text{MnReAu}_2$  ( $M = 1710.18$  g mol $^{-1}$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2009 w, 1979 m, 1957 vs, 1922 s, 1880 s.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.37 - 2.27 (m, 22H, Cy); 6.5 - 8 (m, 34H, Ph).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 55.9 (s, 2P,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ ); 82.9 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 43$  Hz, 1P,  $\mu\text{-PPh}_2$ ); 104.5 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 43$  Hz, 1P,  $\mu\text{-PCy}_2$ ).

## 6 Umsetzungen von $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ mit 2 eq. $\text{R}'\text{Li}$ ( $\text{R}' = n\text{-Bu, Me, Ph, N}(i\text{-prop})_2$ )

### 6.1 ohne Lichtausschluß mit nachfolgender Zugabe von 2 Äquivalenten $\text{ClAuPR}'_3$ ( $\text{R}' = \text{Ph, PhF}$ )

125 mg  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  (0.189) mmol wurden in THF bei  $-90^\circ\text{C}$  tropfenweise mit 2 Äquivalenten  $\text{R}'\text{Li}$ -Lösung ( $\text{R}' = n\text{-Bu, Me, Ph, N}(i\text{-prop})_2$ ) versetzt. Nach 10 minütigem Rühren bei tiefen Temperaturen wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Die Farbe des Reaktionsansatzes änderte sich dabei von braunorange bis dunkelgrün/ schwarz. Zu dieser Lösung wurden jeweils 2 Äquivalente  $\text{ClAuPR}'_3$  gegeben. Der Ansatz wurde

dickschichtchromatographisch aufgearbeitet (Laufmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ *n*-Hexan 1/1) und lieferte folgende charakterisierbare Fraktionen (stets ca. 7 Fraktionen, von denen nur 2-4 charakterisiert werden konnten). Fraktionen nach fallendem R<sub>f</sub>-Wert geordnet:

• ClAuP(PhF)<sub>3</sub>

- BuLi	MnRe(AuP(PhF) <sub>3</sub> )(μ-PCy <sub>2</sub> )(CO) <sub>8</sub>	79 mg (36 %)
	MnRe(AuP(PhF) <sub>3</sub> )(μ-PCy <sub>2</sub> )(CO) <sub>7</sub> (äq-P(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F) <sub>3</sub> )	50 mg (18 %)
	MnRe(AuP(PhF) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (μ-PCy <sub>2</sub> )(μ-C(Bu)O)(CO) <sub>6</sub>	94 mg (29 %)
- MeLi	MnRe(AuP(PhF) <sub>3</sub> )(μ-PCy <sub>2</sub> )(CO) <sub>8</sub>	105 mg (47 %)
	MnRe(AuP(PhF) <sub>3</sub> )(μ-PCy <sub>2</sub> )(CO) <sub>7</sub> (äq-P(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F) <sub>3</sub> )	53 mg (17 %)
	MnRe(AuP(PhF) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (μ-PCy <sub>2</sub> )(CO) <sub>6</sub>	44 mg (11%)
	MnRe(AuP(PhF) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (μ-PCy <sub>2</sub> )(μ-C(Me)O)(CO) <sub>6</sub>	40 mg (13 %)
- PhLi	MnRe(AuP(PhF) <sub>3</sub> )(μ-PCy <sub>2</sub> )(CO) <sub>8</sub>	107 mg (48 %)
	MnRe(AuP(PhF) <sub>3</sub> )(μ-PCy <sub>2</sub> )(CO) <sub>7</sub> (äq-P(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F) <sub>3</sub> )	63 mg (20 %)
	MnRe(AuP(PhF) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (μ-PCy <sub>2</sub> )(μ-C(Ph)O)(CO) <sub>6</sub>	30 mg (07 %)
	MnRe(AuP(PhF) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (μ-PCy <sub>2</sub> )(CO) <sub>6</sub>	48 mg (12 %)

• ClAuPPh<sub>3</sub>

- BuLi	MnRe(AuPPh <sub>3</sub> )(μ-PCy <sub>2</sub> )(CO) <sub>8</sub>	51 mg (24 %)
	MnRe(AuPPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (μ-PCy <sub>2</sub> )(μ-C(Bu)O)(CO) <sub>6</sub>	103 mg(34 %)
- MeLi	MnRe(AuPPh <sub>3</sub> )(μ-PCy <sub>2</sub> )(CO) <sub>8</sub>	63 mg (30 %)
	MnRe(AuPPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (μ-PCy <sub>2</sub> )(μ-C(Me)O)(CO) <sub>6</sub>	24 mg (08 %)
- PhLi	MnRe(AuPPh <sub>3</sub> )(μ-PCy <sub>2</sub> )(CO) <sub>8</sub>	115 mg (54 %)
- LDA	MnRe(AuPPh <sub>3</sub> )(μ-PCy <sub>2</sub> )(CO) <sub>8</sub>	63 mg (30 %)
	MnRe(AuPPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (μ-PCy <sub>2</sub> )(μ-C(N-( <i>i</i> -prop) <sub>2</sub> )O)(CO) <sub>6</sub>	16 mg (05 %)
	MnRe(AuPPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (μ-PCy <sub>2</sub> )(CO) <sub>6</sub>	8 mg (02 %)

**MnRe(AuP(PhF)<sub>3</sub>)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub>** spektroskopische Daten vgl. Kapitel III 5.1

**MnRe(AuPPh<sub>3</sub>)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub>** C<sub>38</sub>H<sub>37</sub>O<sub>8</sub>P<sub>2</sub>MnReAu (M = 1121.76 g mol<sup>-1</sup>): ber.: C: 40.69 H: 3.32 gef.:C 40.24 H: 3.59. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2023 m, 1979 vs, 1950 s, 1929 s. <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 73.5 (s, 1P, PPh<sub>3</sub>); 195.2 (s, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>).

**MnRe(AuP(PhF)<sub>3</sub>)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>(äq-P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)<sub>3</sub>)** spektroskopische Daten vgl. Kapitel III 5.2

**MnRe(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ-C(Bu)O)(CO)<sub>6</sub>** C<sub>59</sub>H<sub>61</sub>O<sub>7</sub>P<sub>3</sub>MnReAu<sub>2</sub> (M = 1610.13 g mol<sup>-1</sup>): ber.: C: 44.01 H: 3.82, gef.: C: 43.81 H: 4.12. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1985 sh, 1960 vs, 1892 s (breit). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 56.2 (s, 1P, PPh<sub>3</sub>); 63.7 (s, 1P, PPh<sub>3</sub>); 195.8 [Isomer 2: 157.6] (s, 1P, PCy<sub>2</sub>).

**MnRe(AuP(PhF)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ-C(Bu)O)(CO)<sub>6</sub>** C<sub>59</sub>H<sub>55</sub>O<sub>7</sub>F<sub>6</sub>P<sub>3</sub>MnReAu<sub>2</sub> (M = 1718.07 g mol<sup>-1</sup>): ber.: C: 41.25 H: 3.23, gef.: C: 40.43 H: 3.67. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2023 vw, 1986 w, 1963 vs, 1909 m, 1891 s, 1863 m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.47 - 2.33 (m, 31H, Cy + Bu); 6.96 - 7.6 (m, 36H, PhF). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 54.2 (s, 1P, P(PhF)<sub>3</sub>); 61.9 (s, 1P, P(PhF)<sub>3</sub>); 196.9 [Isomer 2: 158.4] (s, 1P, PCy<sub>2</sub>).

**MnRe(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ-C(Me)O)(CO)<sub>6</sub>** C<sub>56</sub>H<sub>55</sub>O<sub>7</sub>P<sub>3</sub>MnReAu<sub>2</sub> (M = 1568.05 g mol<sup>-1</sup>) IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1969 vs, 1894 s(breit). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 60.8 (s, 1P, PPh<sub>3</sub>); 65.9 (s, 1P, PPh<sub>3</sub>); 156.1 (s, 1P, PCy<sub>2</sub>).

**MnRe(AuP(PhF)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ-C(Me)O)(CO)<sub>6</sub>** C<sub>56</sub>H<sub>49</sub>O<sub>7</sub>F<sub>6</sub>P<sub>3</sub>MnReAu<sub>2</sub> (M = 1675.99 g mol<sup>-1</sup>): ber.: C: 40.13 H: 2.95, gef.: C: 39.05, H: 3.23. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1965 vs, 1900 s(breit). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 59 (s, 1P, P(PhF)<sub>3</sub>); 63.7 (s, 1P, P(PhF)<sub>3</sub>); 196.6 [Isomer 2: 158.5] (s, 1P, PCy<sub>2</sub>).

**MnRe(AuP(PhF)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ-C(Ph)O)(CO)<sub>6</sub>** C<sub>61</sub>H<sub>51</sub>O<sub>7</sub>F<sub>6</sub>P<sub>3</sub>MnReAu<sub>2</sub> (M = 1738.06 g mol<sup>-1</sup>) IR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1971 vs, 1892 s(breit).

**MnRe(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ-C(N-(*i*-prop)<sub>2</sub>)O)(CO)<sub>6</sub>** C<sub>61</sub>H<sub>66</sub>NO<sub>7</sub>P<sub>3</sub>MnReAu<sub>2</sub> (M = 1653.20 g mol<sup>-1</sup>): ber.: C: 44.32, H: 4.02, N: 0.85, gef.: C: 43.96, H: 4.38, N: 1.09. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1995 sh, 1971 vs, 1881 s (breit). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 57.6 (s, 1P, PPh<sub>3</sub>); 60.9 (s, 1P, PPh<sub>3</sub>); 184.1 [Isomer 2: 143.0] (s, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>).

**MnRe(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>6</sub>** C<sub>72</sub>H<sub>66</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>MnReAu<sub>3</sub> (M = 1984.26 g mol<sup>-1</sup>): ber.: C: 43.58, H: 3.40, gef.: C: 42.87, H: 3.79. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1964 sh, 1937 vs, 1883 s. <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 59.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 16 Hz, 1P, PPh<sub>3</sub>); 67.6 (s, 2P, PPh<sub>3</sub>); 215.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 16 Hz, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>).

**MnRe(AuP(PhF)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>6</sub>** spektroskopische Daten vgl. Kapitel III 5.1

## 6.2 unter Lichtausschluß und nachfolgender Zugabe 2 Äquivalenten ClAuPR<sub>3</sub>

125 mg MnRe(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub> (0.189 mmol) wurden in THF bei -90°C tropfenweise mit 2 Äquivalenten *n*-BuLi-Lösung versetzt. Nach 10 minütigem Rühren bei tiefen Temperaturen wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Zu der jeweils tiefroten Lösung wurden 2 Äquivalente ClAuPR<sub>3</sub> (R = Ph, PhF) gegeben. Die dickschichtchromatographische Aufarbeitung ergab zwei Fraktionen, wobei die obere als Gemisch aus Edukt und

MnRe(AuPR<sub>3</sub>)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub> (R = Ph: 60 mg, R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F: 20 mg) identifiziert wurde. Die vierkernigen Cluster fielen stets nur als ein Isomer (1) an.

**MnRe(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ-CO(Bu))(CO)<sub>6</sub>** 145 mg (48 %) C<sub>59</sub>H<sub>61</sub>O<sub>7</sub>F<sub>6</sub>P<sub>3</sub>MnReAu<sub>2</sub> (M = 1610.12 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2003 vw, 1984 w, 1961 vs, 1907 m, 1891 s, 1864 m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.5 - 2.37 (m, 31H, Cy + Bu); 7.25 - 7.5 (m, 40H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 56.1 (s, 1P, PPh<sub>3</sub>); 63.6 (s, 1P, PPh<sub>3</sub>); 195.8 (s, 1P, PCy<sub>2</sub>).

**MnRe(AuP(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ-acBu)(CO)<sub>6</sub>** 172 mg (53 %) C<sub>59</sub>H<sub>55</sub>O<sub>7</sub>F<sub>6</sub>P<sub>3</sub>MnReAu<sub>2</sub> (M = 1718.07 g mol<sup>-1</sup>) IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2023 vw, 1986 w, 1963 vs, 1909 m, 1891 s, 1863 m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.47 - 2.33 (m, 31H, Cy + Bu); 6.96 - 7.6 (m, 36H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 54.2 (s, 1P, P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)<sub>3</sub>); 61.9 (s, 1P, P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)<sub>3</sub>); 196.9 (s, 1P, PCy<sub>2</sub>).

### 6.3 unter Lichtausschluß und nachfolgender Zugabe von ClAuPPh<sub>3</sub>/ ClAgPPh<sub>3</sub>

125 mg MnRe(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub> (0.189 mmol) wurden in THF bei -90°C tropfenweise mit 2 Äquivalenten *n*-BuLi-Lösung versetzt. Nach 10 minütigem Rühren bei tiefen Temperaturen wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Zu der tiefroten Lösung wurde zuerst ein Äquivalent ClAuPPh<sub>3</sub> in THF und dann 1 Äquivalent ClAgPPh<sub>3</sub> in THF zugetropft. Die Farbe der Lösung verdunkelte sich. Nach Chromatographie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ Hexan 1/1) wurden 30% MnRe(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ-C(Bu)O)(CO)<sub>6</sub> isoliert.

### 6.4 unter Lichtausschluß und nachfolgender Zugabe von ClHgMoCp(CO)<sub>3</sub>/ClAuPR<sub>3</sub>

125 mg MnRe(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub> (0.189 mmol) bzw. 100 mg Mn<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub> wurden in THF bei -90°C tropfenweise mit 2 Äquivalenten R'Li-Lösung (MnRe: R' = *n*-Bu, MnMn: R' = Ph) versetzt. Nach 10 minütigem Rühren bei tiefen Temperaturen wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Zu der jeweils tiefroten Lösung wurde zuerst ein Äquivalent ClHgMoCp(CO)<sub>3</sub> in THF und dann 1 Äquivalent ClAuPR<sub>3</sub> (R = PhF, Cy, Et, *o*-tolyl, Ph<sub>2</sub>Men) in THF zugetropft. Dadurch hellte sich die Farbe der MnRe-Lösung leicht auf (Mn: schwarz). Eine Chromatographie lieferte nur für MnRe-Edukte die gewünschten Produkte.

**MnRe(Hg(MoCp(CO)<sub>3</sub>))(AuP(*o*-tolyl)<sub>3</sub>)(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ-CO(Bu))(CO)<sub>6</sub>** 73 mg (22 %) C<sub>52</sub>H<sub>57</sub>O<sub>10</sub>P<sub>2</sub>MnMoReAuHg (M = 1638.60 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2061 vw, 1996 s, 1967 vs, 1891 s, 1839 m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.27 - 2.7 (m, 40H, Cy, Bu + Me); 5.14 (s, 5H, Cp<sub>Isomer2</sub>);

5.3 (s, 5H, Cp<sub>Isomer1</sub>); 6.9 - 7.4 (m, 12H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): *Isomer 1*: 31.2 (s, 1P, P(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>3</sub>); 188.6 (s, 1P, PCy<sub>2</sub>). *Isomer 2*: 32.1 (s, 1P, P(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>3</sub>); 196.5 (s, 1P, PCy<sub>2</sub>).

**MnRe(Hg(MoCp(CO)<sub>3</sub>))(AuPCy<sub>3</sub>)(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ-CO(Bu))(CO)<sub>6</sub>** 60 mg (19 %) C<sub>49</sub>H<sub>69</sub>O<sub>10</sub>P<sub>2</sub>MnMoReAuHg (M = 1614.66 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2042 w, 1996 s, 1980 sh, 1967 vs, 1898 sh, 1888 s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.76 - 2.3 (m, 64H, Cy + Bu); 5.18 (s, 5H, Cp<sub>Isomer2</sub>); 5.42 (s, 5H, Cp<sub>Isomer1</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): *Isomer 1*: 72.1 (s, 1P, PCy<sub>3</sub>); 195.8 (s, 1P, PCy<sub>2</sub>). *Isomer 2*: 72.2 (s, 1P, PCy<sub>3</sub>); 190.4 (s, 1P, PCy<sub>2</sub>).

**MnRe(Hg(MoCp(CO)<sub>3</sub>))(AuP(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)<sub>3</sub>)(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ-CO(Bu))(CO)<sub>6</sub>** 94 mg (30%) C<sub>49</sub>H<sub>48</sub>O<sub>10</sub>P<sub>2</sub>MnMoReAuHg (M = 1650.49 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2007 vw, 1997 sh, 1982 vs, 1969 s, 1932 sh, 1901 s, 1888 s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.6 - 2.3 (m, 31H, Cy + Bu); 5.15 (s, 5H, Cp<sub>Isomer2</sub>); 5.43 (s, 5H, Cp<sub>Isomer1</sub>); 6.9 - 7.5 (m, 12H, P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): *Isomer 1*: 55.0 (s(breit), 1P, P(PhF)<sub>3</sub>); 197.2 (s, 1P, PCy<sub>2</sub>). *Isomer 2*: 55.0 (s(breit), 1P, P(PhF)<sub>3</sub>); 191.5 (s, 1P, PCy<sub>2</sub>).

**MnRe(Hg(MoCp(CO)<sub>3</sub>))(AuPEt<sub>3</sub>)(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ-CO(Bu))(CO)<sub>6</sub>** 32 mg (12 %) C<sub>37</sub>H<sub>51</sub>O<sub>10</sub>P<sub>2</sub>MnMoReAuHg (M = 1452.39 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2005 vw, 1995 s, 1980 sh, 1967 vs, 1893 s(breit). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.76 - 2.30 (m, 46H, Cy + Bu + Et); 5.23 (s, 5H, Cp<sub>Isomer2</sub>); 5.43 (s, 5H, Cp<sub>Isomer1</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): *Isomer 1*: 51.1 (d, J = 27 Hz, 1P, PEt<sub>3</sub>); 191.6 (s, 1P, PCy<sub>2</sub>). *Isomer 2*: 57.7 (s, 1P, PEt<sub>3</sub>); 196.1 (s, 1P, PCy<sub>2</sub>).

**MnRe(Hg(MoCp(CO)<sub>3</sub>))(AuP(Ph<sub>2</sub>(-)Men))(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ-CO(Bu))(CO)<sub>6</sub>** 73 mg (20 %) C<sub>97</sub>H<sub>123</sub>O<sub>10</sub>P<sub>2</sub>MnMoReAuHg (M = 2245.62 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2042 vw, 1995 m, 1984 sh, 1967 vs, 1891 s(breit). <sup>31</sup>P-NMR ist wegen der starken Aufspaltung und den daraus resultierenden vielen Signalen nicht zu interpretieren.

## 7 Verfahren zu μ<sub>4</sub>-P-Brückenliganden

### 7.1 Edukte MM'(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>H<sub>2</sub>PCy (M, M' = Mn, Re)

0.189 mmol MM'(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub> (M = M' = Re: 150 mg; M = M' = Mn: 100 mg M = Re, M' = Mn: 125 mg) wurden in ca. 15 mL THF gelöst und mit einem Äquivalent H<sub>2</sub>PCy (26 μL) versetzt. Die Lösung wurde mit einem Äquivalent TMNO im Eisbad für 2 h gerührt. Danach wurde das Eisbad entfernt und die Lösung auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Fortschreiten der Reaktion wurde IR-spektroskopisch beobachtet. Wenn kein Edukt mehr erkennbar war, wurde die Reaktionslösung über eine Kieselgelfritte mit dem Laufmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ *n*-Hexan 1/1 getrennt. Als einziges Produkt konnte so Re<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>(ax-H<sub>2</sub>PCy) bzw. ax/ äq- MnRe(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub> (ax/äq-H<sub>2</sub>PCy) isoliert werden.

**Re<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>(ax-H<sub>2</sub>PCy):** 159 mg (95 %) C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub>P<sub>2</sub>Re<sub>2</sub> (M = 882.91 g mol<sup>-1</sup>). IR(THF): 2085 m, 2017 vs, 1992 m, 1975 m, 1945 m, 1919s. UV/ VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ε (236 nm) = 3.28\*10<sup>6</sup> L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, ε (319 nm) = 0.54\*10<sup>6</sup> L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -15.08 (pseudo-t; <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 10.6 Hz, 1H, μ-H); 1.1 - 2.13 (m, 33H, Cy); 3.89 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 327 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 3Hz, 1H, H<sub>2</sub>PCy), 3.95 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 325 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 3Hz, 1H, H<sub>2</sub>PCy). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -70.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 23.7 Hz, 1P, H<sub>2</sub>PCy); 55.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 23.7 Hz, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -70.2 (t, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 325 Hz, 1P, H<sub>2</sub>PCy); 55.8 (s, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>).

**MnRe(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>(ax/ äq-H<sub>2</sub>PCy):** 130 mg (99 %) C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub>P<sub>2</sub>ReMn (M = 751.75 g mol<sup>-1</sup>). IR(THF): 2081 m, 2066 sh, 2015 s, 1982 s, 1943 s, 1921 vs. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2082 w, 2073 w, 2025 m, 2015 m, 1998 vs, 1943 vs, 1913 vs (breit).

*axial:* <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -15.56 (pseudo-t; <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 19.1 Hz, 1H, μ-H); 0.9 - 2.2 (m, 33H, Cy); 3.63 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 311 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 3.4 Hz, 2H, H<sub>2</sub>PCy). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -4.4 (s, 1P, H<sub>2</sub>PCy); 118.5 (s, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -4.4 (t, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 311 Hz, 1P, H<sub>2</sub>PCy); 118.4 (s, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>).

*äquatorial:* <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -16.12 (dd; <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 28.4 Hz, 16 Hz, 1H, μ-H); 0.9 - 2.2 (m, 33H, Cy); 4.85 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 325 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 5.3 Hz, 2H, H<sub>2</sub>PCy). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -6.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 31 Hz, 1P, H<sub>2</sub>PCy); 118.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 31 Hz, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -6 (t \*, 1P, H<sub>2</sub>PCy); 118.4 (s, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>).

\* nicht aufgelöst wegen Überlagerung mit ax-Isomer.

## 7.2 MM'(AuPR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ<sub>4</sub>-PCy)(CO)<sub>6</sub> (M, M' = Mn, Re)

M<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>PCy) (M = Mn, Re) wurde mit zwei Äquivalenten DBU und 2 Äquivalenten ClAuPR<sub>3</sub> in THF gelöst und solange bestrahlt, bis kein Edukt mehr im IR-Spektrum nachweisbar war. Die Aufarbeitung erfolgte dickschichtchromatographisch (Laufmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ n-Hexan 1/1).

**Re<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ<sub>4</sub>-PCy)(CO)<sub>6</sub>** 35% C<sub>60</sub>H<sub>64</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>Re<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> (M = 1771.4 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2002 vs, 1987 vs, 1907 s, 1882 s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -11.77 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 11.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 17.6 Hz, 1H, μ-H); 0.9 - 2.1 (m, 33H, Cy); 7.2 - 7.5 (m, 30H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -125.1 (t, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 148 Hz, 1P, μ<sub>4</sub>-P); 38.2 (s, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>); 47.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 148 Hz, 2P, AuPPh<sub>3</sub>).

**Re<sub>2</sub>(AuPCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ<sub>4</sub>-PCy)(CO)<sub>6</sub>** 42% C<sub>60</sub>H<sub>100</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>Re<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> (M = 1807.69 g mol<sup>-1</sup>). IR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1997 s, 1974 vs, 1899s, 1876 s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -11.59 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 11 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 17 Hz, 1H, μ-H); 0.84 - 2.2 (m, 99H, Cy). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -132.9 (t, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 149 Hz, 1P, μ<sub>4</sub>-P); 39.4 (s, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>); 61.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 149 Hz, 2P, AuPCy<sub>3</sub>).

**Re<sub>2</sub>(AuPEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ<sub>4</sub>-PCy)(CO)<sub>6</sub>** 48% C<sub>36</sub>H<sub>64</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>Re<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> (M = 1483.14 g mol<sup>-1</sup>). IR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1999 s, 1978 vs, 1905s, 1878 s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -12.02 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 12 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 16 Hz, 1H, μ-H); 0.88 - 2.2 (m, 63H, Cy+Et). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -116.1 (t, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 150 Hz, 1P, μ<sub>4</sub>-P); 38.2 (s, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>); 46.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 150 Hz, 2P, AuPEt<sub>3</sub>).

**Re<sub>2</sub>(AuPPh<sub>2</sub>(-Men))<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ<sub>4</sub>-PCy)(CO)<sub>6</sub>** 20% C<sub>68</sub>H<sub>92</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>Re<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> (M = 1895.7 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2000 s, 1979 vs, 1944 m, 1905 s, 1880 s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -11.6 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 17 Hz, 1H, μ-H); 0.2 - 3.5 (m, 71H, Cy+Men); 6.8 -8.2 (m, 20H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -118.9 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 97 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 185 Hz, 1P, μ<sub>4</sub>-P); 39.7 (s, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>); 51.6 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 185 Hz, 1P, AuPPh<sub>2</sub>(-Men)); 73.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 97 Hz, 1 P, AuPPh<sub>2</sub>(-Men)).

**MnRe(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ<sub>4</sub>-PCy)(CO)<sub>6</sub>** 20 % C<sub>60</sub>H<sub>64</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>ReMnAu<sub>2</sub> (M = 1640.13 g mol<sup>-1</sup>). IR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1996 vs, 1989 vs, 1905 s, 1880 s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -12.6 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 17.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 11.6 Hz, 1H, μ-H); 0.62 - 2.1 (m, 33H, Cy); 7.2 - 7.6 (m, 30H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -54.6 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 22 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 90 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 192 Hz, 1P, μ<sub>4</sub>-P); 44.1 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 3 Hz; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 192 Hz, 1P, AuPPh<sub>3</sub>); 48.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 90 Hz, 1P, AuPPh<sub>3</sub>); 93.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 22 Hz, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>).

**MnRe(AuPEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ<sub>4</sub>-PCy)(CO)<sub>6</sub>** 10 % C<sub>36</sub>H<sub>64</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>ReMnAu<sub>2</sub> (M = 1351.87 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1994 s, 1967 vs, 1901 s, 1878 s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -12.96 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 27.4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 21.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 3 Hz, 1H, μ-H); 0.75 - 2.2 (m, 63H, Cy + Et). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -47.3 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 19 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 93 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 191 Hz, 1P, μ<sub>4</sub>-P); 44.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 96 Hz, 1P, AuPEt<sub>3</sub>); 45.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 192 Hz, 1P, AuPEt<sub>3</sub>); 93.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 19 Hz, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>).

**Mn<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ<sub>4</sub>-PCy)(CO)<sub>6</sub>\*** C<sub>60</sub>H<sub>64</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>Mn<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> (M = 1508.86 g mol<sup>-1</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1986 vs, 1961 vs, 1903 s, 1878 s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -12.6 (pseudo-t J<sub>PH</sub> = 31 Hz, 1H, μ-H); 0.62 - 2.2 (m, 33H, Cy); 7.2 - 7.5 (m, 30H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -8.4 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 40 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 138 Hz, 1P, μ<sub>4</sub>-P); 44.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 138 Hz, 2P, AuPPh<sub>3</sub>); 155.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 40 Hz, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>).

**Mn<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ<sub>4</sub>-PCy)(CO)<sub>6</sub>\*** C<sub>78</sub>H<sub>78</sub>O<sub>6</sub>P<sub>5</sub>Mn<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> (M = 1967.1 g mol<sup>-1</sup>). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.64 - 2.16 (m, 33H, Cy); 7.23 - 7.76 (m, 30H, Ph). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): μ<sub>4</sub>P: Signal nicht aufgelöst; 44.02 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 133 Hz, 2P, AuPPh<sub>3</sub>); 56.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 19 Hz, 1P, AuPPh<sub>3</sub>); 105.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 43 Hz, 1P, μ-P).

\*Trennung der beiden Verbindungen Mn<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ<sub>4</sub>-PCy)(CO)<sub>6</sub> und Mn<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ<sub>4</sub>-PCy)(CO)<sub>6</sub> durch fraktionierte Kristallisation

---

**Mn<sub>2</sub>(AuPEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ<sub>4</sub>-PCy)(CO)<sub>6</sub>** 26% C<sub>36</sub>H<sub>64</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>Mn<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> (M = 1220.6 g mol<sup>-1</sup>).  
IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1984 s, 1957 vs, 1899 s, 1880 s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -12.9 (pseudo-t J<sub>PH</sub> = 31 Hz, 1H, μ-H); 0.4 - 2.1 (m, 63H, Cy + Et). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -2.3 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 40 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 141 Hz, 1P, μ<sub>4</sub>-P); 43.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 141 Hz, 2P, AuPEt<sub>3</sub>); 155.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 40 Hz, 1P, μ-PCy<sub>2</sub>).

**IV Zusammenfassung und Ausblick**

Experimente zur Umsetzung von  $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-PR}_2)_2(\text{CO})_7(\text{C}(\text{R}')\text{O})]$  ( $\text{R}, \text{R}' = \text{organischer Rest}$ ) mit  $\text{ClAuPR}''_3$  zu doppelt-phosphidoverbrückten Clusterkomplexen führten überraschenderweise zu ersten Gold(I)-Acylkomplexen des Typs  $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{R})\text{AuPR}''_3)$  ( $\text{R}'' = \text{organischer Rest}$ ). Die Charakterisierung dieser neuen Substanzklasse erfolgte sowohl spektroskopisch ( $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR und  $\nu(\text{CO})$ -IR Daten), als auch für  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = n\text{-Bu}$ ,  $\text{R}'' = \text{Ph}$  und  $\text{PhF}$  sowie  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{N}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ ,  $\text{R}'' = \text{Ph}$  zusätzlich mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Faktoren und Einfluß der Reste  $\text{R}$ ,  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  auf die ankoordinierte Gold(I)-Acylverbindung wurden studiert. Allerdings ergab sich, daß keiner der drei Reste einen entscheidenden Einfluß auf die labilste Stelle des Moleküls, die Au-C-Bindung hatte. Natürlich wurden eine Reihe von Versuchen zur Isolierung freier Gold(I)-Acylkomplexe durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß alle eingesetzten Abspaltungsreagenzien (Kohlenmonoxid, tertiäre Phosphane und Nitrile) primär das Gold(I) koordinierten und damit einen Zerfall dieser Verbindung durch Spaltung der Au-C-Bindung einleiteten. Im Fall von  $\text{R} = \text{Et}$ ,  $\text{R}' = \text{Ph}$ ,  $\text{R}'' = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$  konnte ein Zerfallsprodukt der Gold(I)-Acylverbindung kristallisiert und röntgenographisch charakterisiert werden, das die entscheidenden Rückschlüsse auf den Mechanismus der Zersetzung erlaubte.

Da sich die doppelt-phosphidoverbrückten Edukte als ungeeignet für Clusteraufbaureaktionen erwiesen, wurde in weiteren Experimenten, ausgehend von  $\text{M}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_8$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ;  $\text{R} = \text{Cy}, \text{Ph}$ ), ein anderer Syntheseweg zum Aufbau einer tetraedrischen heteronuklearen Metallanordnung mit zwei Phosphidobrücken eingeschlagen. Die zugehörige Synthese für das Edukt mit  $\text{M} = \text{Re}$  wurde ausgearbeitet und mechanistisch geklärt. Ausgehend von  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_8$  wurde dazu der Precursorkomplexe  $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)(\mu\text{-PR}^a_2)(\text{CO})_7\text{HPR}^b_2$  ( $\text{R}, \text{R}^a, \text{R}^b = \text{Ph}, \text{Cy}, \text{Et}$ ) synthetisiert und anhand ihrer spektroskopischen Daten charakterisiert. Die vollständige Molekülstruktur ergab sich anhand einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Die Synthese von Verbindungen dieses Typs wurde durch die Wahl geeigneter Lösemittel und dem damit verbundenem Ausfällen des Reaktionsproduktes auf Ausbeuten von früher 30% auf 70% optimiert. Diese Precursorkomplexe wurden nun mit Hilfe eines Protonenfängers unter Bestrahlung zur doppelt-phosphidoverbrückten, negativ geladenen Vorstufe  $\text{DBUH}^+[\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-PR}^a_2)(\mu\text{-PR}^b_2)(\text{CO})_6]$  umgesetzt und als  $\text{PPh}_4$ -Salze charakterisiert. Schließlich fand die Kondensation dieser Stufe mit einem Äquivalent  $\text{ClMPPH}_3$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$ ) zum gewünschten vierkernigen Cluster statt. An diesem System wurde die von Beginn an

bestehende Phosphidobrücke ( $\mu\text{-PCy}_2$ ,  $\mu\text{-PPh}_2$ ), die über das sekundäre Phosphan eingeführte zweite Phosphidobrücke ( $\mu\text{-PEt}_2$ ,  $\mu\text{-PPh}_2$ ,  $\mu\text{-PCy}_2$ ) und das tertiäre Phosphan am Goldatom ( $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{PCy}_3$ ) variiert und so deren Einfluß auf die Bildung des Metalltetrahedrans untersucht. Daraus wurde ersichtlich, daß sterische Gründe für diese Clusterentstehung ausschlaggebend sind. So kann beispielsweise die anionische Vorstufe  $\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-PEt}_2)(\text{CO})_6]$  mit einem Fragment  $\text{AuPCy}_3$  synthetisiert werden, die weitere Kondensation mit  $\text{ClAuPCy}_3$  zum Metalltetrahedran scheiterte jedoch aufgrund des großen Raumannspruchs der  $\text{PCy}_3$ -Liganden. Beherrschende sterische Gründe wurden auch bei der nicht mehr darstellbaren Vorstufe  $\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6]$  mit zwei Cyclohexylphosphidobrücken deutlich. Die Cyclohexylgruppen haben bereits einen zu großen Raumannspruch, während sich die Vorstufe mit zwei Phenyl-Phosphidobrücken problemlos isolieren läßt. Elektronische Gründe für oben genannte Phänomene ließen sich durch die Verwendung von  $\text{AuPEt}_3$ , daß dem  $\text{AuPCy}_3$  elektronisch ähnlich ist, nahezu ausschließen, weil solche Metalltetrahedrane isoliert werden konnten. Durch den Einbau von  $\text{AgPPh}_3$  konnte ein weiterer Cluster in der Reihe der Metalltetrahedrane mit drei unterschiedlichen Metallatomen  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{AgPPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_6$  erhalten werden.

Um dem Ziel dieser Arbeit letztendlich einen Zugang für ein doppelt verbrücktes Metalltetrahedran mit vier unterschiedlichen Metallatomen zu öffnen, wurden die prinzipiellen Reaktionsschritte auf ein Edukt mit Mn-Re-Bindung übertragen, um so das vierte Metall zu koordinieren. Dieses Vorhaben war von ausführlichen Voruntersuchungen zum Reaktionsmechanismus von dem Edukt  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  mit einem Äquivalent Alkylolithium begleitet. Dabei wurde die bisher unerkannte Lichtempfindlichkeit der durch solche Reaktionen entstehenden Anionen offensichtlich. Deshalb kamen alle Umsetzungen unter Lichtausschluß zur Durchführung. Die Wahl unterschiedlicher Alkylolithiumreagenzien (*n*-BuLi, PhLi, MeLi, LDA) und schließlich auch unterschiedlicher  $\text{ClAuPR}_3$ -Verbindungen (R = Ph, PhF) ergab, daß *n*-BuLi und  $\text{ClAuP}(\text{PhF})_3$  als optimale Reaktionspartner für MnRe-Edukte sind. Die Aufklärung der Anionen, welche mit einem Äquivalent *n*-BuLi entstehen, wurde mittels Reaktion zu Folgeprodukten mit Hilfe des Abfangreagenz'  $\text{ClAuP}(\text{PhF})_3$  erreicht. Durch Vergleich der Produktverteilung mit analogen Produkten im  $\text{Re}_2$ -System, wo die Reaktionsmechanismen bekannt sind, konnte auf die Anionenverteilung in der MnRe-Reaktionslösung geschlossen werden. Es wurde beobachtet, daß  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  nicht so selektiv wie  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  reagierte. Während im Falle des Eduktes  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen praktisch nur ein selektiver

nucleophiler Angriff an einem axialen Carbonylliganden erfolgt, wird beim Edukt  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  zusätzlich zu etwa 30% eine Deprotonierung des  $\mu\text{-H}$  gefunden.

Nach der Erkenntnis, daß die Reaktivität des  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ -Systems im wesentlichen dem Dirheniumedukt entspricht, wurde nun der Precursorkomplex  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{HPPh}_2$  in 46% Ausbeute synthetisiert und charakterisiert. Um die Zerfallsneigung von anionischen Verbindungen mit MnRe-Bindung zu verringern, wurde dieser Dreiringkomplex in Gegenwart von DBU und einem Äquivalent  $\text{ClAuP}(\text{PhF})_3$  mit einer Quecksilber-Dampflampe bestrahlt. Es entstand das Metallatetrahedran  $\text{MnRe}(\text{AuP}(\text{PhF})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6$ . Hierbei überzeugte weder die Ausbeute von 10% noch die geringe Variierbarkeit des Eduktes; ausschließlich  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  ist bisher in akzeptablen Ausbeuten zugänglich.

Auch der naheliegenden Übertragung dieser Synthese auf das Dimangan-Edukt  $\text{Mn}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  blieb dann jeder Erfolg versagt. Zwar ergab eine Untersuchung des Angriffs von Alkylolithium auf das Edukt  $\text{Mn}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  Hinweise auf eine Analogie, aber die extrem große Lichtempfindlichkeit und höhere Labilität von Zwischenprodukten ließ schon die Isolierung vom Precusorkomplex  $\text{Mn}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{HPPh}_2$  scheitern. Ganz allgemein gilt, daß die chemischen Eigenschaften von MnRe-Reaktionssystemen näher bei solchen von  $\text{Re}_2$ - als bei denen von  $\text{Mn}_2$ -Reaktionssystemen einzuordnen sind. Das Re-Atom scheint Verbindungen mit Mn-Re-Bindung zu stabilisieren.

Zur Vermeidung der niedrigen Produktausbeuten an doppelt-phosphidoverbrücktem  $\text{MnReAu}_2$ -Metallatetrahedran wurde von dem diphosphidoverbrückten System abgegangen und als Modellsystem ein Phosphido-Acylverbrücktes Metallatetrahedran gewählt, dessen Synthese für das analoge Dirheniumsystem bereits bekannt war. Mit diesem unsymmetrischen Brückensystem wurden Metallatetrahedrane vom Typ  $\text{MnRe}(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-C}(\text{R}')\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{PhF}$ ;  $\text{R}' = n\text{-Bu}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{N}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ ) durch Umsetzung von  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  mit zwei Äquivalenten  $\text{R}'\text{Li}$  und zwei Äquivalenten  $\text{ClAuPR}_3$  erhalten. An diesem Beispiel wurde die Notwendigkeit des Lichtausschlusses bei solchen Reaktionen besonders deutlich. So betrug die Ausbeute an Metallatetrahedran an Licht lediglich 5 - 34%; zudem wurden eine Isomerenbildung (Acyl-O am Mn-Atom bzw. am Re-Atom koordiniert) sowie viele nicht charakterisierbare Zersetzungsprodukte im Rahmen der chromatographischen Aufarbeitung beobachtet. Unter Lichtausschluß wurde nur ein Isomer (Acyl-O am Mn-Atom koordiniert) beobachtet. Die Ausbeute belief sich auf Werte von 53 % für  $\text{R} = \text{PhF}$  und  $\text{R}' = n\text{-Bu}$  bis 61 % für  $\text{R} = \text{Ph}$  und  $\text{R}' = n\text{-Bu}$ . Anschließend wurde durch gezielte Zugabe von zwei

unterschiedlichen Metallatomkomplexen der Aufbau zu einem Metalltetraeder mit vier unterschiedlichen Metallatomsorten des Typs  $\text{MnRe}(\text{AuPR}_3)(\text{ML})(\mu\text{-C}(n\text{-Bu})\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$  ( $\text{ML} = \text{AgPPh}_3, \text{HgMoCp}(\text{CO})_3$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{PhF}, \text{Cy}, \text{Et}, o\text{-tolyl}$ ) untersucht. Die Präparation der Titelverbindung für  $\text{ML} = \text{AgPPh}_3$  scheiterte aufgrund von Symmetrisierungsreaktionen des Metalltetrahedrans zu den  $\text{MnReAu}_2$ - bzw.  $\text{MnReAg}_2$ -Tetraedern, von denen letzterer instabil war. Demgegenüber gelang mit dem Fragment  $\text{HgMoCp}(\text{CO})_3$  die Isolierung des gewünschten Metalltetrahedrans mit vier verschiedenen Metallatomen. Es lag in zwei Isomeren bezüglich der Lage des  $\text{AuPR}_3$ -Restes vor; einmal  $\text{AuPR}_3$  gegenüber der Phosphidobrücke und einmal gegenüber der Acylbrücke. Die Isomerenverhältnisse waren abhängig von der Art des Restes  $\text{R}$  im  $\text{AuPR}_3$ -Fragment.

Schließlich wurde der Versuch unternommen, einen H-funktionalen Brückenliganden in Metalltetrahedranen vom Typ  $\text{M}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PCyH})(\text{CO})_6$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) zu erhalten. Dazu wurde ein Precursorkomplex des Typs  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{H}_2\text{PCy}$  synthetisiert, welcher nachfolgend mittels Bestrahlung unter Zusatz von DBU deprotoniert wurde. Dadurch entstand unerwartet die Verbindung  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$ . Dieser Cluster bzw. dessen Derivate unterliegen einer permanenten Valenzisomerisierung, in deren Verlauf eine Re-Au-Bindung gespalten und eine neue Re-Au-Bindung angestrebt wird. Die Molekülstruktur des Festkörpers mit einer offenen Re-Au-Bindungskante konnte durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gesichert werden. Eine gezielte Synthese für weitere Verbindungsbeispiele wurde erarbeitet. Wurde das Edukt  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{H}_2\text{PCy}$  unter Zugabe von DBU mit 2 Äquivalenten  $\text{ClAuPR}_3$  bestrahlt, entstanden selektiv die Verbindungen  $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}, \text{Et}$ ) in Ausbeuten von 20 - 48 %.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Tiefstemperaturspektren der Verbindung mit  $\text{R} = \text{Ph}$  ließen ein beginnendes Einfrieren der bezeichneten Fluktuation bei 233 K erkennen.

Weiterhin wurden als Edukte ebenfalls die homologen Dimangan- bzw. Mangan-Rhenium-Verbindungen  $\text{MnM}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{H}_2\text{PCy}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) zu den neuen Produkten  $\text{MnM}(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}$ ) mit  $\mu_4$ -gebundenem Phosphoratom umgesetzt. Die Manganverbindungen wurden in deutlich schlechteren Ausbeuten erhalten und ergaben als weiteres Produkt den fünfkernigen Cluster  $\text{Mn}_2(\text{AuPPh}_3)_3(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$ . Beide Verbindungstypen von Mangan zeigten ebenfalls fluktuierendes Verhalten.

Im Gegensatz dazu unterblieb bei  $\text{MnRe}(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}$ ) Fluktuation in Lösung. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sicherte die Molekülstruktur

der Verbindung mit  $R = Ph$ . Daß diejenige Verbindung in Lösung gegenüber den Dirhenium- und Dimanganverbindungen nicht fluktuiert, erklärt sich mit einer größeren Bindungsenergie der Re-Au gegenüber der Mn-Au-Bindung. Deshalb ist es nicht erstaunlich, daß auch im MnRe-Festkörper die Re-Au-Kante geschlossen ist, während die Mn-Au-Kante keine Bindung zeigt.

Die in dieser Arbeit vorgestellten synthetischen Methoden ermöglichen in einer vierstufigen systematischen Synthese, Metallatetrahedrane mit vier verschiedenen Metallatomen aufzubauen. Solche Metallatetrahedrane erlauben aufgrund ihrer Asymmetrie (Punktgruppe  $C_1$ ) Versuche einer Racematspaltung.

**V Literaturverzeichnis**

- 1 D.M.P. Mingos, D.J. Wales, Introduction to Cluster Chemistry, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ 1990
- 2 D.M.P. Mingos, M.J. Watson, Adv. Inorg. Chem. **39** (1992) 327
- 3 S.G. Bott, D.M.P. Mingos, M.J. Watson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1989) 1192
- 4 B.K. Teo, K. Keating, J. Am. Chem. Soc. **106** (1984) 2224
- 5 B.K. Teo, H. Zhang, X. Shi, J. Am. Chem. Soc. **115** (1993) 8489
- 6 B.K. Teo, X. Shi, H. Zhang, Inorg. Chem. **32** (1993) 3987
- 7 B.K. Teo, H. Zhang, X. Shi, Inorg. Chem. **33** (1994) 4086
- 8 M. Contel, J. Jimenez, P.G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, J. Chem. Soc. Dalton Trans (1984) 2515
- 9 T.G.M.M. Kappen, P.P.J. Schlebos, J.J. Bour, W.P. Bosman, J.M.M. Smits, P.T. Beurskens, J.J. Steggerda, Inorg. Chem. **33** (1994) 754
- 10 A.J.W. Johnson, B. Spencer, L.F. Dahl, Inorg. Chim. Acta **227** (1994) 269
- 11 R.A.T. Gould, K.L. Craighead, J.S. Wiley, L.H. Pignolet, Inorg. Chem. **35** (1995) 2902
- 12 J. Evans, J. Gao, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1985) 35
- 13 P. Braunstein, J. Rose, Gold Bull. **18** (1985) 17
- 14 W.L. Gladfelter, G.L. Geoffrey, Advances organomet. Chem. **18** (1980) 207
- 15 C.E. Coffey, J. Lewis, R.S. Nyholm, J. Chem. Soc. (1964) 1741
- 16 R. Hoffmann, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21** (1982), 711
- 17 D. Evans, D.P.M. Mingos, J. organomet. Chem. **232** (1978), 171
- 18 R.J. Haines, R.S. Nyholm, M.H.B. Stiddard, J. Chem. Soc. A, (1986) 46
- 19 M. Green, A.G. Orpen, I.D. Salter; F.G.A. Stone J. Chem. Soc. Dalton Trans (1984) 2897
- 20 A.S. Kasenally, J. Lewis, A.R. Manning, J.R. Miller, R.S. Nyholm, M.H.B. Stiddard, J. Chem. Soc (1965) 3407
- 21 B.F.G. Johnson, D.A. Kaner, J. Lewis, P.R. Raithby, J. organomet. Chem. **215** (1981) C33
- 22 C.E. Briant, K.P. Hall, D.M.P. Mingos, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1982) 773
- 23 J. A. Iggo, J. M. Mays, P.R. Raithby, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1984) 633
- 24 M.A. Luke, D.M.P. Mingos, D.J. Sherman, R.W. Wardle, Transition Met. Chem. **12** (1987) 37
- 25 A.L. Casalnuova, T. Laska, P.V. Nilsson, J. Olofson, L.H. Pignolet, Inorg. Chem. **24** (1985) 233

- 26 M. Green, K.A. Mead, R.M. Mills, I.D. Salter, F.G.A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1982) 51
- 27 L.W. Bateman, M. Green, J.A.K. Howard, K.A. Mead, R.M. Mills, I.D. Salter, F.G.A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1982) 773
- 28 H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* (1995), 391
- 29 H. Shan, P.R. Sharp, *Angew. Chem.* 108 (1996), 716
- 30 B.K. Nicholson, M.I. Bruce, O. Shawakataly, *Inorg. Synth.* 26 (1989) 326
- 31 B.K. Nicholson, M.I. Bruce, O. Shawakataly, E.R.T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* **440** (1992) 411
- 32 E.L. Muetterties, M.J. Krause, *Angew. Chem.* **95** (1983) 135
- 33 P. Kalck, *Polyhedron* **22/23** (1988) 2441
- 34 F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup>. ed. Wiley, NY 1988
- 35 H. Schnieder, Dissertation, Paderborn 1990
- 36 H.-J. Haupt, A. Merla, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 620 (1994) 999
- 37 C. Heinekamp, Dissertation, Paderborn 1990
- 38 U. Jüptner, Dissertation, Paderborn 1993
- 39 M. Schwefer, Dissertation, Paderborn 1994
- 40 R. Siefert, Diplomarbeit, Paderborn 1994
- 41 C. Heinekamp, Dissertation, Paderborn 1990
- 42 C. Gohlke, Diplomarbeit, Paderborn 1992
- 43 R. Siefert, Dissertation, Paderborn 1998
- 44 H. Egold, Dissertation, Paderborn 1997
- 45 D. Schwarze, Diplomarbeit, Paderborn 1997
- 46 A. Besa, Diplomarbeit, Paderborn 1998
- 47 D. Petters, Diplomarbeit, Paderborn 1996
- 48 G.A. Bownacker, H. Schmidbaur, S. Krüger, N. Rösch, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 1754
- 49 K.P. Hall, D.M.P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.* **32** (1984) 237
- 50 R.C. Thiel, R.E. Benfield, R. Zamoni, H.H.A. Smit, W.M. Dirken, *Struct. Bonding* (Berlin) **81** (1993) 1
- 51 H. Schmidbaur, *Pure Appl. Chem.* **65** (1993) 691
- 52 R.J. Puddephatt, I. Treunicht, *J. Organomet. Chem.* **319** (1987) 129
- 53 H. Schmidbaur, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Organogold Compounds*, Springer, Berlin 1980

- 54 G.K. Anderson, The organic chemistry of gold, *Adv. Organomet. Chem.* **20** (1982) 39
- 55 R.J. Puddephatt, Gold, *Compr. Organomet. Chem.* **2** (1982) 765
- 56 R. Uson, A. Laguna, *Coord. Chem. Rev.* **70** (1986) 1
- 57 C.E. Housecroft, *Coord. Chem. Rev.* **146** (1995) 401
- 58 K.I. Grandberg, V.P. Dyadchenko, *J. Organomet. Chem.* **474** (1994) 1
- 59 A. Grohmann, H. Schmidbaur in Abel, Stone, Wilkinson (Eds.), *Comprehensive Organomet. Chem.*, Vol 3, Pergamon, 1995, p1
- 60 E.G. Perevalova, E.I. Symyslova, K.I. Grandberg, *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Ser.* (1982) 2506
- 61 R.D. Sanner, J. H. Saicher, M.W. Droege, *Organometallics* **8** (1989) 1498
- 62 H.K.Nair, J.A. Morrison, *J. Organomet. Chem.* **376** (1989) 149
- 63 E.G. Perevalova, Y.T. Struchkov, V.P. Dyadchenko, E.I. Symyslova, Y.L. Slovohtov, K.I. Grandberg, *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Ser.* (1993) 2529
- 64 E.G. Perevalova, T.V. Baukova, M.M. Sazonenko, K.I. Grandberg, *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Ser.* (1985) 1726
- 65 E.I. Symyslova, E.G. Perevalova, U.P. Dyadchenko, K.I. Grandberg, Y.L. Slovohtov, Y.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **215** (1981) 269
- 66 N. Dufour, A. Schier, H. Schmidbaur, *Organometallics* **12** (1993) 2408
- 67 M. Murakami, M. Inonye, M. Suginome, Y. Ito, *Bull. Chem. Ipu* **61** (1988) 3649
- 68 F. Bonati, G. Minghetti, *Gazz. Chim. Ital.* **102** (1972) 205
- 69 M. Lanfranchi, M. Pallinghelli, A. Tripiccho, *Acta Crystallogr. C* **41** (1985) 52
- 70 H.J. Haupt, D. Petters, U. Flörke, *J. Organomet. Chem.* **558** (1998) 81
- 71 A. Tamaki, S.A. Magennis, J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 6140
- 72 V. Bertolasi, V. Ferreti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 613 (1987)
- 73 K. Lu, H. Lee, C. Wang, Y. Wen, *Organometallics* **13**, 593 (1994)
- 74 M. Lanfranchi, M. Pellinghelli, A. Tripicchio, *Acta Cryst. C* **41**, 52 (1985)
- 75 X. Hong, K. Cheung, C. Guo, C. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1867 (1994)
- 76 Y. Ito, M. Inouye, M. Suginome, M. Murakami, *J. Organomet. Chem.*, **342**, C41 (1988)
- 77 L.D. Durfee, I.P. Rothwell, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1059
- 78 C.A. Tolman, *Chem. Rev.* **77** (1977) 313
- 79 H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH 1988

- 80 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 3. Auflage, Georg Thieme Verlag (1987)
- 81 E. Riedel, Anorganische Chemie, de Gruyter, Berlin, New York (1988)
- 82 A.F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg [Bearb.], Lehrbuch der Anorganischen Chemie, de Gruyter, 91.-100. Auflage (1985)
- 83 H.J. Haupt, C.Gohlke, unveröffentlicht
- 84 H.-J. Haupt, M. Schwefer, H. Egold, U. Flörke, Inorg. Chem. **36** (1997) 184
- 85 U. Koelle, J. Organomet. Chem. **155** (1978) 255
- 86 H.-J. Haupt, P. Balsaa, U. Flörke, Z. anorg. allg. Chem. **548**, 151 (1987)
- 87 H. Schnieder, Dissertation, Universität-GH-Paderborn 1990
- 88 H.J. Haupt, C. Heinekamp, U. Flörke, U. Jüptner, Z. anorg. allg. Chem. **608** (1991) 100
- 89 D.B. Dyson, R.V. Parish, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, R. Fields, B. Beagley, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1989) 907
- 90 U. Flörke, H.G. Beckers, H.J. Haupt, Z. Kristallogr. 210 (1995) 442
- 91 S. Kamp, Diplomarbeit, Paderborn 1994
- 92 H.G. Beckers, Dissertation, Paderborn 1995
- 93 U. Jüptner, Diplomarbeit, Paderborn 1990
- 94 C. Gohlke, persönliche Mitteilung
- 95 F. Basolo, Polyhedron 9 (1990) 1503
- 96 J.E. Huheey, Anorganische Chemie, de Gruyter, New York 1988
- 97 D.J. Robinson, E.A. Darling, N.J. Coville, J. Organomet. Chem. 310 (1986) 203
- 98 E. Podall, A. Giraitis, J. Organomet. Chem. **22** (1957) 598
- 99 G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Ferdinand Enke Verlag, 3. Auflage, 1981
- 100 D.T. Hill, G.R. Girard, F.L. McCabe, R.K. Jonson, Inorg. Chem. 28 (1989) 3529
- 101 F. Cariati, L. Naldini, Gazz. Chim. Ital. **95** (1965) 201
- 102 F. Glockling, K.A. Horton, J. Chem. Soc. **2** (1962) 2658
- 103 M. Woyciechowski, Dissertation, Paderborn 1989
- 104 J.A. Gladysz, G. M. Williams, W. Tam, D.L. Johnson, D. W. Parker, Inorg. Chem. 18 (1979) 553
- 105 Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976
- 106 N. Klouras, U. Flörke, H.-J. Haupt, M. Woyciechowski, Acta Cryst. **C46** (1990) 2096
- 107 H.-J. Haupt, M. Schwefer, H. Egold, U. Flörke, Inorg. Chem. **34** (1995) 5461
- 108 H.-J. Haupt, M. Schwefer, H. Egold, U. Flörke, Inorg. Chem. **36** (1997) 184

## VI Abkürzungen und Symbole

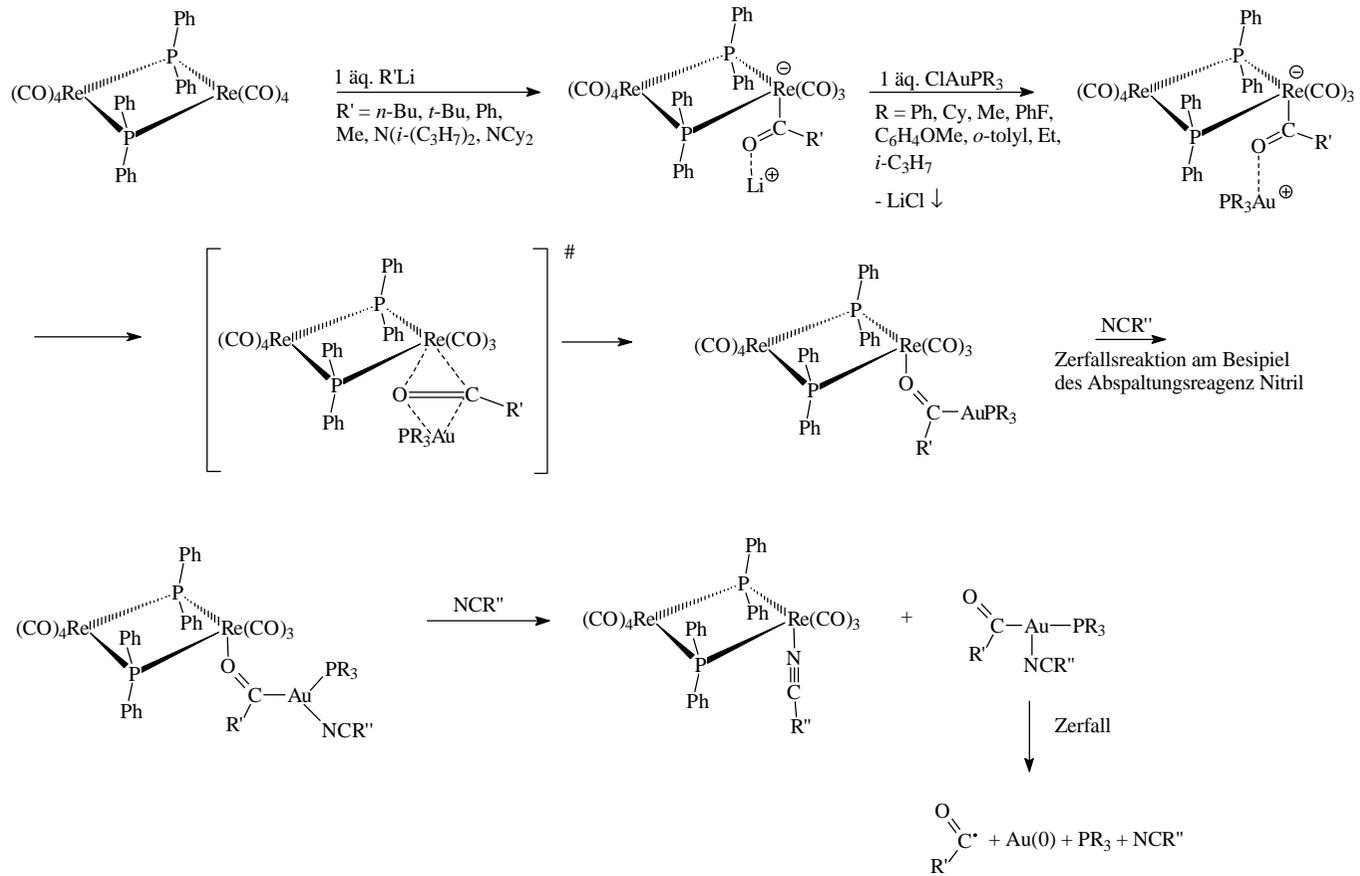
Me	Methyl-	CAS	Chemical Abstracts
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl-	CCDF	Cambridge Crystal Data File
<i>t</i> -Bu	tert-Butyl-	DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
Men	Menthyl-	R	organischer Rest
Ph	Phenyl-	h	Stunde
PhF	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F	d	Tage
Et	Ethyl-	THF	Tetrahydrofuran
Cy	Cyclohexyl-	TMNO	Trimethylamin-N-oxid
<i>o</i> -tolyl	<i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me	Cp	Cyclopentadienyl
ax	axial	LDA	Lithiumdiisopropylamin
äq-	äquatorial		

### NMR-Spektroskopie

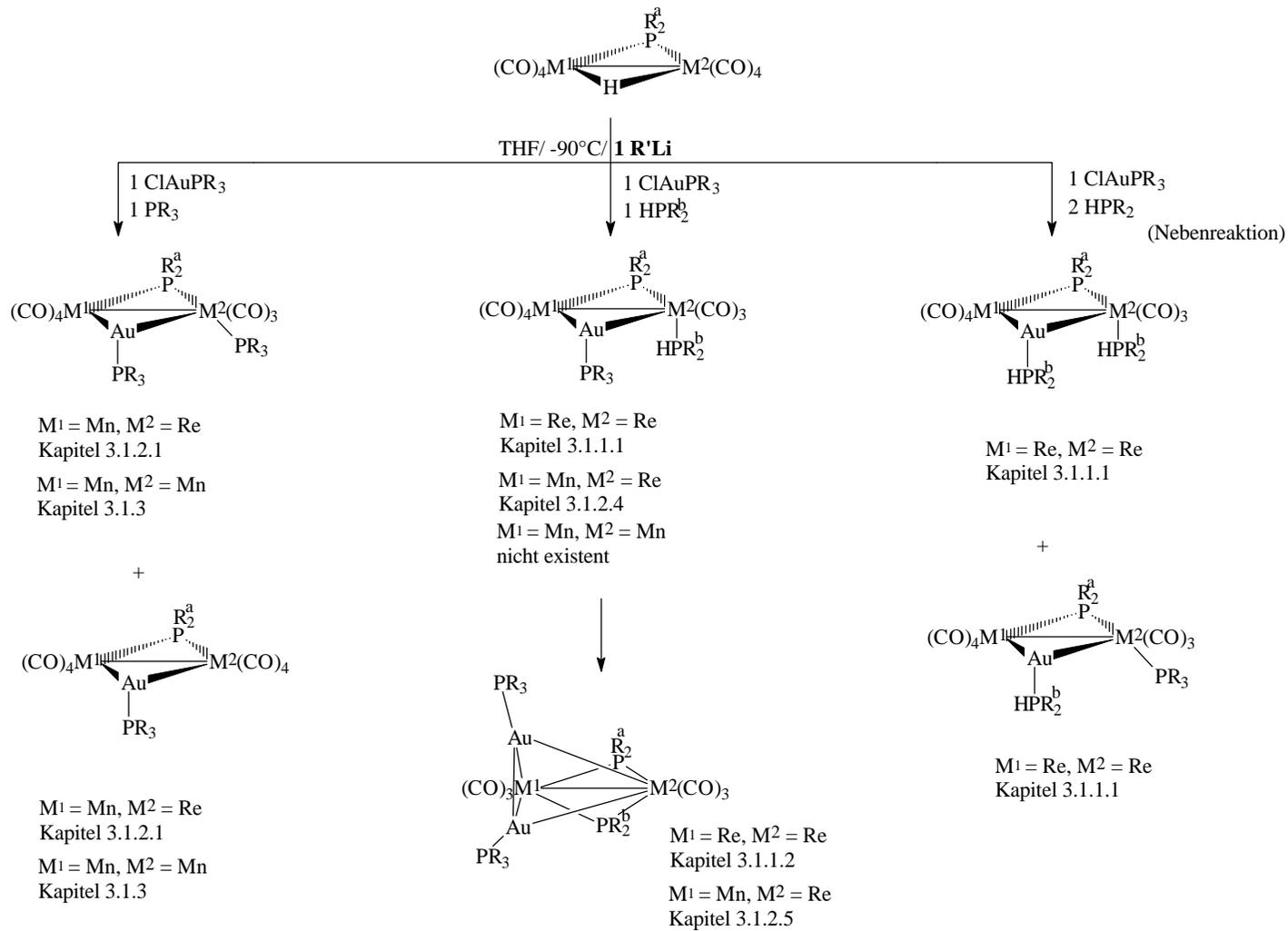
δ	chemische Verschiebung
s	Singulett
t	Triplett
J	Kopplungskonstante
d	Dublett
dd	Doppeldublett
ddd	dreifache Doublettaufspaltung

### IR-Spektroskopie

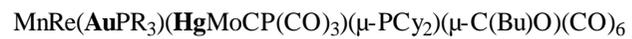
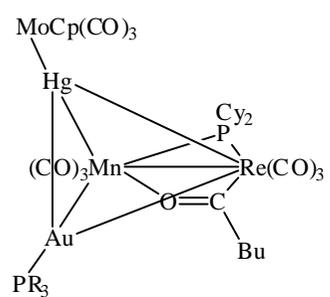
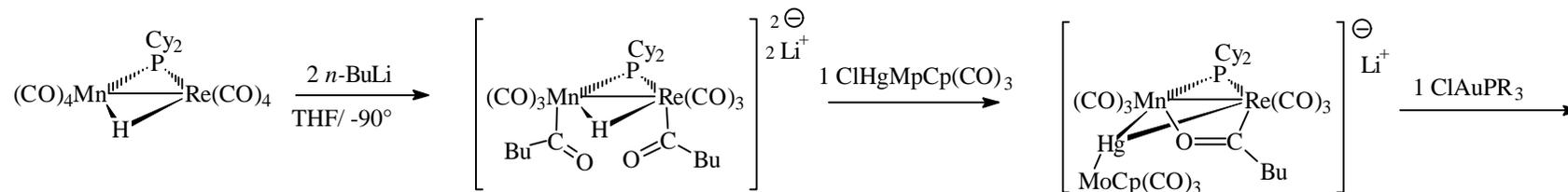
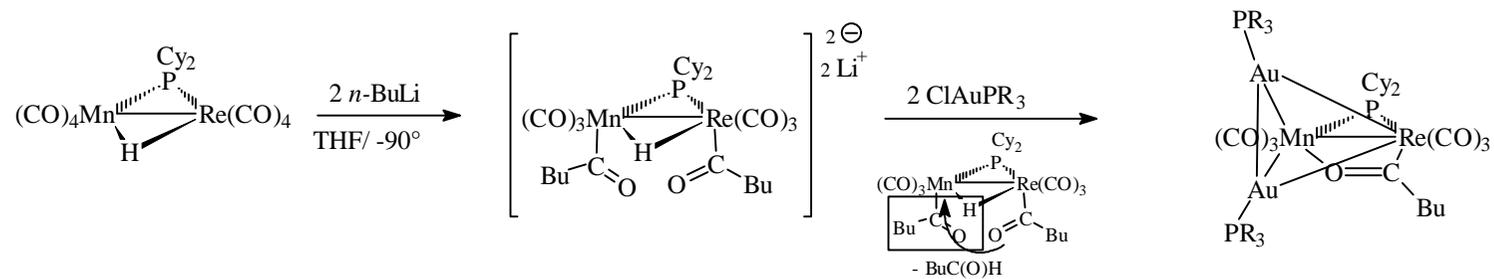
w	schwach
m	mittel
s	stark
vs	sehr stark
sh	Schulter
v	Valenzschwingung



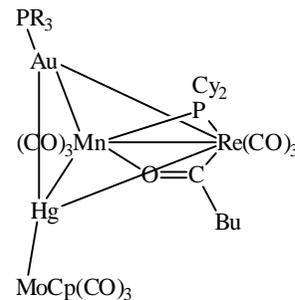
Anlage 1: Darstellung und Zersetzung der Au(I)-Acylverbindungen



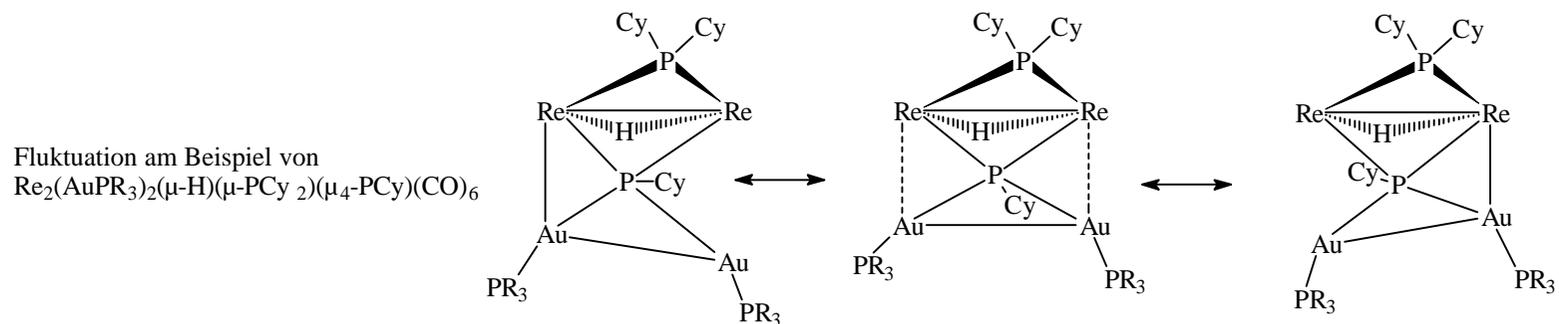
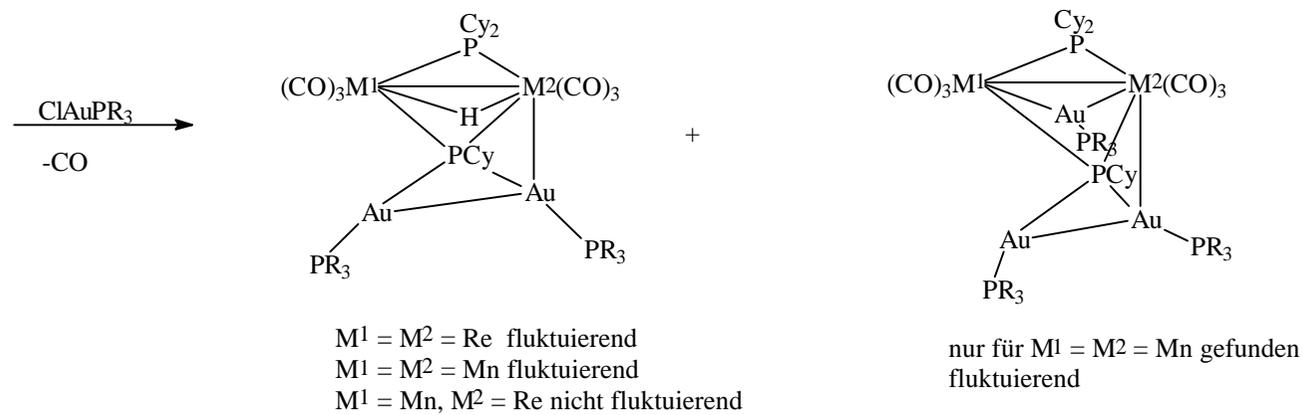
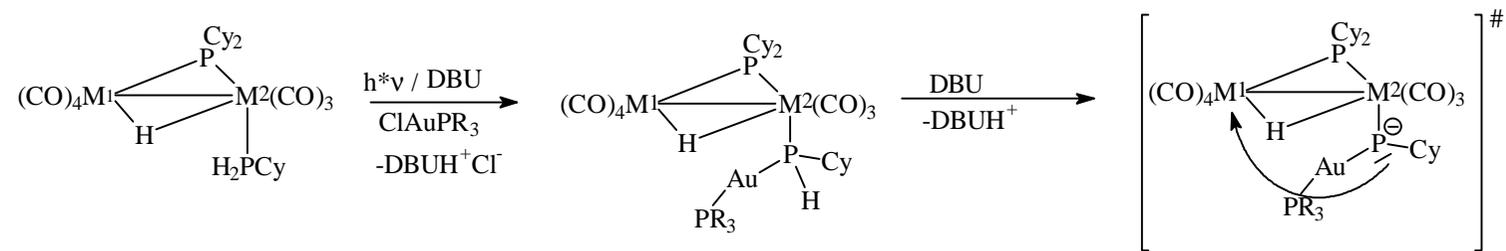
**Anlage 2: Reaktion von  $\text{M}^1\text{M}^2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}^a_2)(\text{CO})_8$  mit einem Äquivalent  $\text{R}'\text{Li}$  /  $\text{ClAuPR}_3$  /  $\text{PR}_3$  bzw.  $\text{HPR}_2^b$  ( $\text{R}^a, \text{R}^b, \text{R}, \text{R}' = \text{organischer Rest}$ )**



+



**Anlage 3: Reaktion von  $\text{MnRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  mit zwei Äquivalenten  $n\text{-BuLi}$  und zwei Äquivalenten CIML ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{L} = \text{PR}_3$ ;  $\text{M} = \text{Hg}, \text{L} = \text{MoCp}(\text{CO})_3$ )**



Anlage 4: Darstellung der fluktuierenden Clusterkomplexe  $\text{M}^1\text{M}^2(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu_4\text{-PCy})(\text{CO})_6$  ( $\text{M}^1, \text{M}^2 = \text{Mn}, \text{Re}$ ;  $\text{R} = \text{org. Rest}$ )