

Synthese, Struktur und katalytische Aktivität von μ -Alkylthio- und μ -Arylthio- μ -chloro-dicarbonylbis(tri-*tert*-butylphosphan)-dirhodium-Komplexen¹⁾

Herbert Schumann^{*a}, Guy Cielusek^a, Stanislaw Jurgis^a, Ekkehardt Hahn^a, Joachim Pickardt^a, Jochanan Blum^{*b}, Yoel Sasson^b und Amikan Zoran^b

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin^a,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, und

Department of Organic Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem^b,
Jerusalem 91904, Israel

Eingegangen am 3. November 1983

Durch Umsetzung von Tetracarbonyldi- μ -chloro-dirhodium (**1**) mit Tri-*tert*-butylphosphan und Alkyl- sowie Aryl(trimethylsilyl)sulfiden **4** werden die Komplexe $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2\text{Cl}(\text{SR})]$ (**5a** – **i**) dargestellt. Die Komplexe **5h, i** mit den oberflächenaktiven Trialkoxysilylgruppen $[\text{R} = (\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2, (\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]$ werden auf Silicagel fixiert. Die Röntgenstrukturanalysen von $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2\text{Cl}(\text{S}^t\text{Bu})]$ (**5c**) und $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2\text{Cl}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Cl})]$ (**5g**) zeigen das Vorliegen von *cis*-konfigurierten Tri-*tert*-butylphosphangruppen. Die neuen Komplexe isomerisieren 1-Octen-3-ol (**10**) zu 3-Octanon (**11**), 4-Allylanisol (**12**) zu *cis*- und *trans*-4-(1-Propenyl)anisol (**13**), *trans*-Stilbenoxid (**14**) zu Desoxybenzoin (**15**), und sie katalysieren die Übertragungshydrierung von α, β -ungesättigten Ketonen durch Ameisensäure (**16** \rightarrow **17**) und von Trichlormethylverbindungen (**18, 20**) durch halogenfreie Alkohole.

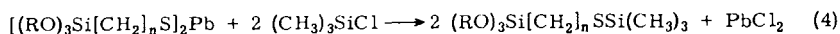
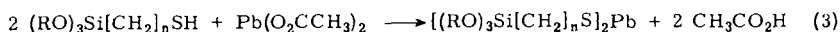
Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of μ -Alkylthio- and μ -Arylthio- μ -chloro-dicarbonylbis(tri-*tert*-butylphosphan)dirhodium Complexes¹⁾

Tetracarbonyldi- μ -chloro-dirhodium (**1**) reacts with tri-*tert*-butylphosphane and alkyl or aryl trimethylsilyl sulfides **4** to give complexes $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2\text{Cl}(\text{SR})]$ (**5a** – **i**). The complexes **5h, i** with the surface active trialkoxysilyl groups $[\text{R} = (\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2, (\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]$ are fixed onto a fused silica support. The X-ray structural analyses of $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2\text{Cl}(\text{S}^t\text{Bu})]$ (**5c**) and $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2\text{Cl}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Cl})]$ (**5g**) indicate a *cis*-configuration of the tri-*tert*-butylphosphane ligands. The new complexes catalyze the isomerization of 1-octen-3-ol (**10**) into 3-octanone (**11**), of 4-allylanisole (**12**) into *cis*- and *trans*-4-(1-propenyl)anisole (**13**), of *trans*-stilbene oxide (**14**) into desoxybenzoin (**15**), the transfer hydrogenation of α, β -unsaturated ketones by formic acid (**16** \rightarrow **17**), and the transfer hydrogenolysis of trihalomethyl compounds (**18, 20**) by halogen free alcohols.

Phosphan-substituierte Carbonylrhodium-Komplexe sind ausgezeichnete Hydrierungs-, Decarbonylierungs- und Isomerisierungskatalysatoren²⁾. Diese werden zur Vermeidung von Verlusten neuerdings auf Polyvinylchlorid³⁾ oder Silicagel⁴⁾ fixiert.

Um eine feste Bindung der kostbaren Rhodiumkatalysatoren auf der Oberfläche von organischen und anorganischen Trägern zu erreichen, wurden in den letzten Jahren zahlreiche unterschiedlich substituierte Rhodiumkomplexe meist über Phosphanligan-

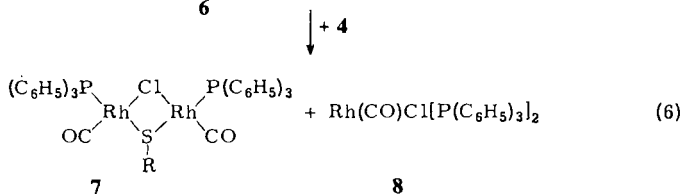
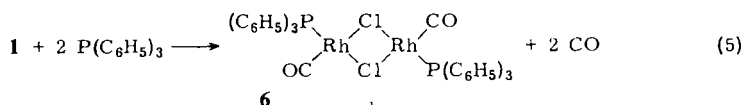
oxysilyl)propanthiol und Bleiacetat in wasserfreiem Ethanol bzw. Methanol und anschließende Umsetzung mit Chlortrimethylsilan gemäß (3), (4).



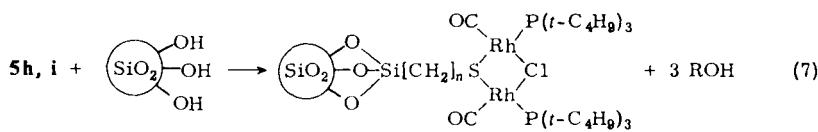
4h: R = C₂H₅, n = 2

i: R = CH₃, n = 3

Das aus **1** und Triphenylphosphan erhältliche Dicarboxyldi- μ -chloro-bis(triphenylphosphan)dirhodium (**6**)¹²⁾ reagiert mit denselben (Alkylthio)- und (Arylthio)trimethylsilanen **4a–i** in gleicher Weise. Es ist jedoch nicht möglich, die entsprechenden Schwefel-verbrückten Komplexe **7** in reiner Form zu isolieren und zu charakterisieren. Die ³¹P-NMR-Spektren der erhaltenen Lösungen zeigen neben den Signalen für die erwarteten zweikernigen Rhodiumkomplexe immer weit stärkere Dublett-Signale bei $\delta = 28.8$ mit ¹J(PRh) = 127.9 Hz, die dem Vaska-Komplex **8** zuzuordnen sind.



5h und **i** stellen oberflächenaktive Rhodiumkomplexe dar. Die an der Sulfidbrücke durch die Trialkoxysilylgruppe substituierten Verbindungen reagieren in Pentan mit entwässertem Silicagel unter Abspaltung von Methanol bzw. Ethanol. Elementaranalysen des so behandelten und getrockneten Silicagels ergeben, daß bei einer spezifischen Oberfläche von 400 m²/g bis zu 0.550 meq **5h** und bis zu 0.726 meq **5i** pro g Träger gebunden werden. Da die Bindung an das Silicagel nur über eine der beiden Brücken des jeweiligen Komplexes erfolgt, ist mit einer leichteren Zugänglichkeit der katalytisch aktiven Rhodiumatome zu rechnen, als dies bei den über zwei derartige Silylorganylsulfanbrücken an Polystyrol fixierten Rhodiumkomplexen der Fall ist¹³⁾.



	n	R
h	2	C ₂ H ₅
i	3	CH ₃

9h, i

9h und **i** entstehen auch, wenn man Gemische aus Silicagel und **4h** bzw. **4i** 12 Stunden bei Raumtemperatur rührt und anschließend den belegten und getrockneten Träger weitere 12 Stunden mit einer Lösung von **3** in Hexan behandelt. Die nach dieser Methode erzielten Besetzungsdichten liegen sogar bei bis zu 0.85 meq **5h** bzw. 0.67 meq **5i** pro g Träger.

Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren der Komplexe **5a** – **i** wurden in Hexanlösung im CO-Valenzschwingungsbereich vermessen (Tab. 1). Die *cis*-Konfiguration der beiden Tri-*tert*-butylphosphan-Liganden wird durch zwei starke bis mittelstarke CO-Valenzschwingungsbanden angezeigt¹⁴⁾.

Tab. 1. CO-Valenzschwingungen der Komplexe **5a** – **i** in Hexan-Lösung. st = stark, m = mittel (Perkin-Elmer 457)

[Rh ₂ (CO) ₂ (P- <i>t</i> Bu ₃) ₂ Cl(SR)]	v(CO) in cm ⁻¹
R = <i>i</i> -C ₃ H ₇ (5a)	1965 st, 1955 m
<i>n</i> -C ₄ H ₉ (5b)	1950 st, 1939 m
<i>t</i> -C ₄ H ₉ (5c)	1972 st, 1963 m
C ₆ H ₅ (5d)	1969 st, 1960 m
4-CH ₃ C ₆ H ₄ (5e)	1968 st, 1958 m
4-FC ₆ H ₄ (5f)	1965 st, 1956 m
4-ClC ₆ H ₄ (5g)	1963 st, 1952 m
CH ₂ CH ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₃ (5h)	1950 st, 1939 m
CH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃ (5i)	1950 st, 1938 m

Tab. 2. Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J in den ¹H- (80 MHz; gegen TMS) und ³¹P- (40.5 MHz; gegen 85proz. H₃PO₄) NMR-Spektren der Komplexe **5a** – **i** (Bruker WP 80 bzw. SXP 100, jeweils in [D₆]Benzol)

	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	¹ J(RhP) [Hz]	$\delta\text{CH}_3\text{CP}$ [ppm]	³ J(PH) [Hz]	δSR [ppm]
5a	91.2 d	143.9	1.55 d	12.0	1.94 d, 3.94 m
5b	92.4 d	143.9	1.55 d	11.8	1.70 m, 2.15 m, 3.10 m
5c	89.4 d	142.0	1.40 d	11.8	2.12 s
5d	94.8 dd	148.8 154.9	1.44 d	11.8	7.10 m, 8.30 m
5e	93.8 dd	148.2 154.9	1.53 d	12.0	2.10 s, 7.02 m, 8.35 m
5f	93.8 d	147.7	1.52 d	12.0	6.83 m, 8.25 m
5g	94.4 dd	147.9 153.1	1.52 d	12.0	7.13 m, 8.15 m
5h	92.1 dd	145.2 151.9	1.49 d	11.8	1.34 – 2.70 m
5i	92.2 dd	145.8 151.9	1.49 d	11.8	1.22 – 2.65 m, 3.66 s

Die ¹H-NMR-Spektren der in [D₆]Benzol gelösten Komplexe **5a** – **i** (Tab. 2) zeigen neben den Signalen der am Schwefel gebundenen Alkyl- bzw. Arylreste jeweils ein

Dublett für die Tri-*tert*-butyl-Protonen. Die protonenentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektren von **5a**, **b**, **c** und **f** enthalten ein Dublett für die beiden äquivalenten Phosphoratome, das durch deren Kopplung mit ^{103}Rh ($I = 1/2$) verursacht wird. Die Spektren von **5d**, **e**, **g**, **h** und **i** weisen dagegen zwei Dublettsignale mit gleicher chemischer Verschiebung, aber geringfügig vergrößerter Kopplungskonstanten auf, wobei das Dublett mit der größeren Kopplungskonstanten intensitätsschwächer ist. Diese Tatsache steht mit dem Vorliegen von zwei Isomeren mit axialem und äquatorialem Substituenten SR im Einklang⁹⁾.

Kristallstrukturanalyse von **5c** und **g**^{*)}

5c kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61), $a = 2735.6(8)$, $b = 1771.1(5)$, $c = 1534.7(5)$ pm, $D_{\text{exp.}} = 1.55$ g/cm³, $Z = 8$, $D_r = 1.62$ g/cm³; Einkristall $0.3 \times 0.4 \times 0.45$ mm³, Mo- K_{α} , graphitmonochromatisiert; ω -Scan. Der Kristall zersetzte sich während der Messung, so daß für die Strukturbestimmung nur ein Datensatz mit 1509 unabhängigen Reflexen mit $2\theta \leq 30^\circ$ erhalten werden konnte. Es erfolgte eine Lorentz- und Polarisationskorrektur, jedoch keine Absorptionskorrektur. 1212 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ wurden für die Rechnungen verwendet, und die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst. Wegen des kleinen Datensatzes wurden die Rh-, Cl-, S- und P-Atome anisotrop, die C- und O-Atome isotrop verfeinert. Die Wasserstoffpositionen wurden nicht bestimmt. Die Struktur wurde bis zu einem *R*-Wert von 0.068 verfeinert. Abb. 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls. In Tab. 3 sind die Atomkoordinaten angegeben (C11, C21 usw. sind die zentralen Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen, C12, C13 usw. die an C11 gebundenen Methyl-C-Atome). In Tab. 4 und 5 sind wichtige Bindungslängen und -winkel zusammengestellt.

5g kristallisiert ebenfalls orthorhombisch, Raumgruppe *P2₁2₁2₁* (Nr. 19), $Z = 4$, $a = 1251(3)$, $b = 1454(2)$, $c = 2170(3)$ pm; Einkristall $0.2 \times 0.5 \times 0.7$ mm³ (Bedingungen wie oben); 3890 unabhängige Reflexe mit $2\theta \leq 50^\circ$, mit 2538 $I \geq 2\sigma(I)$, Datenkorrekturen wie für **5c**. Die Struktur wurde ebenfalls mit Patterson-Methoden gelöst. Abb. 2 zeigt eine PLUTO-Darstellung des Moleküls. In Tab. 6 sind die Atomkoordinaten, in Tab. 7 und 8 wichtige Bindungslängen und -winkel zusammengestellt. Die *tert*-Butylgruppen sind fehlgeordnet. Positionen für die Methyl-C-Atome können nicht angegeben werden. Verfeinerungsversuche unter Annahme von je zwei verschieden orientierten *tert*-Butylgruppen mit Besetzungsparametern von 0.5 waren wenig erfolgreich. Die Carbonylgruppen sind ebenfalls fehlgeordnet. Für jedes Sauerstoffatom ergeben sich zwei mögliche Lagen, die mit Besetzungsparametern von 0.5 berücksichtigt wurden. Die Struktur wurde bis zu einem *R*-Wert von 0.77 verfeinert.

5c und **g** liegen als doppelt planar-quadratische, an der Cl-S-Verbindungsline gewinkelte Komplexe vor. Diese „Dachstruktur“ ist bereits bei vielen Di- μ -chloro-¹⁵⁻¹⁹⁾ und Di- μ -thiolato²⁰⁾-dirhodium-Komplexen beobachtet worden. Nur in $\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$ ²¹⁾ ist der Interplanarwinkel 180° . Für **5c** und **g** konnten wir Interplanarwinkel von 144.5° bzw. 140.5° berechnen. Dies sind die größten bisher gemessenen Werte. Sie sind mit dem großen Raumbedarf der Tri-*tert*-butylphosphan-Liganden zu erklären. In beiden Komplexen ist jedes Rhodiumatom nahezu planar von vier Liganden umgeben. Die Phosphanliganden sind in *trans*-Stellung zum Schwefelatom am Rhodium gebunden.

^{*)} Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können nach Angabe der Registriernummer CSD 50635, der Autoren und des Zeitschriftenartikels angefordert werden.

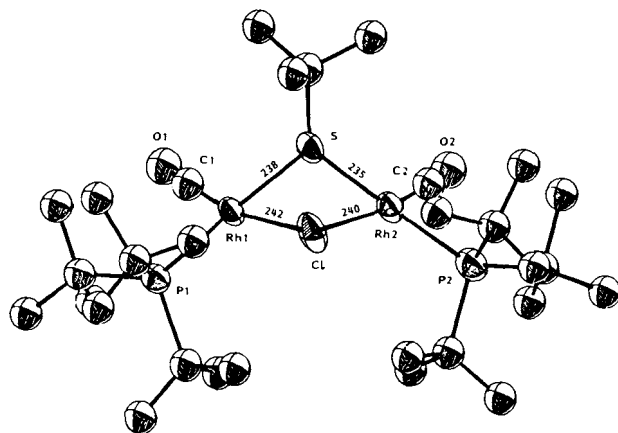
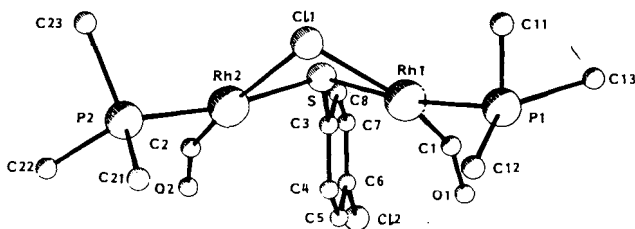


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von 5c. Die Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet

Abb. 2. PLUTO-Darstellung eines Moleküls 5g. Die fehlgeordneten Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen sowie die Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnetTab. 3. Atomparameter von 5c. $B_{eq} = 1/3 (B_{11} + B_{22} + B_{33})$

Atom	x	y	z	B_{eq}	bzw. B_{iso}	Atom	x	y	z	B_{eq}	bzw. B_{iso}
Rh1	0.06170(8)	0.18145(13)	0.13532(17)	3.26		C34	0.0463(12)	0.4613(20)	0.1491(23)	7.05	
Rh2	0.17016(8)	0.10838(13)	0.21422(17)	3.51		C41	0.0920(11)	-0.0031(16)	0.0960(20)	4.32	
Cl1	0.1476(3)	0.1960(4)	0.1015(5)	4.90		C42	0.1278(11)	-0.0676(17)	0.1203(20)	5.68	
S	0.0906(3)	0.0634(4)	0.1883(5)	3.51		C43	0.039(11)	-0.0402(18)	0.0899(21)	6.70	
P1	0.0338(3)	0.3022(5)	0.0858(6)	3.73		C44	0.1085(12)	0.0322(18)	0.0103(24)	7.51	
P2	0.2515(4)	0.1505(5)	0.2375(6)	4.41		C51	0.2528(12)	0.2604(17)	0.2623(21)	5.43	
C1	0.0042(14)	0.1480(18)	0.1699(21)	6.13		C52	0.2454(12)	0.3038(19)	0.1775(20)	6.95	
C2	0.1702(12)	0.0434(20)	0.2952(25)	6.39		C53	0.2082(13)	0.2738(18)	0.3199(21)	7.85	
C11	-0.0369(10)	0.3135(17)	0.1011(19)	4.61		C54	0.3002(13)	0.2905(17)	0.3007(22)	7.74	
C12	-0.0643(10)	0.2482(18)	0.0534(19)	5.50		C61	0.2905(13)	0.1286(20)	0.1336(25)	7.35	
C13	-0.0485(11)	0.3138(18)	0.1999(22)	6.62		C62	0.2623(14)	0.1524(19)	0.0521(24)	8.66	
C14	-0.0551(10)	0.3915(17)	0.0552(19)	5.35		C63	0.3396(15)	0.1703(22)	0.1282(27)	11.26	
C21	0.0483(13)	0.3231(22)	-0.0355(23)	8.08		C64	0.2982(14)	0.0467(23)	0.1239(26)	10.64	
C22	0.0421(11)	0.4032(18)	-0.0689(20)	5.74		C71	0.2820(12)	0.1038(19)	0.3387(22)	6.22	
C23	0.0123(14)	0.2722(23)	-0.0912(25)	10.45		C72	0.3419(12)	0.1172(20)	0.3388(22)	8.36	
C24	0.0988(14)	0.2898(16)	-0.0600(23)	9.02		C73	0.2786(11)	0.0111(18)	0.3232(19)	6.06	
C31	0.0659(11)	0.3807(18)	0.1570(22)	5.31		C74	0.2575(12)	0.1261(17)	0.4169(23)	6.19	
C32	0.0683(14)	0.3531(19)	0.2482(26)	8.66		O1	-0.0308(9)	0.1238(13)	0.1984(16)	7.23	
C33	0.1205(13)	0.3835(20)	0.1202(24)	8.75		O2	0.1644(8)	0.0019(13)	0.3547(17)	8.24	

Die Abweichungen von den Ausgleichsebenen betragen maximal 25 pm. Die Bindungsabstände Rh–P, Rh–C und Rh–S sind in guter Übereinstimmung mit bereits be-

Tab. 4. Wichtige Bindungslängen in **5c**

Bindung	Länge [pm]	Bindung	Länge [pm]
Rh1 - S	237.5 (8)	P1 - C11*	196 (3)
Rh1 - C1	241.9 (8)	P1 - C21	194 (4)
Rh1 - P1	239.1 (8)	P1 - C31	197 (3)
Rh1 - C1	177 (4)	P2 - C51	198 (3)
Rh2 - S	235.1 (8)	P2 - C61	196 (4)
Rh2 - C1	240.4 (8)	P2 - C71	195 (4)
Rh2 - P2	237.4 (9)	S - C41	184 (3)
Rh2 - C2	170 (4)		

* C11, C21 usw. sind die Zentralkohlenstoffatome der *tert*-Butyl-Gruppen.

Tab. 5. Wichtige Bindungswinkel in **5c**

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
Rh1 - C1 - Rh2	91.5 (3)	Rh1 - S - C41	108 (1)
Rh1 - S - Rh2	94.0 (3)	Rh2 - S - C41	109 (1)
S - Rh1 - C1	81.0 (3)	Rh1 - P1 - C11	112 (1)
S - Rh2 - C1	81.8 (3)	Rh1 - P1 - C21	114 (1)
S - Rh1 - P1	178.2 (3)	Rh1 - P1 - C31	108 (1)
S - Rh2 - P2	178.1 (3)	Rh2 - P2 - C51	111 (1)
C1 - Rh1 - P1	98.4 (3)	Rh2 - P2 - C61	109 (1)
C1 - Rh2 - P2	98.5 (3)	Rh2 - P2 - C71	113 (1)
C1 - Rh1 - C1	165.2 (12)		
C1 - Rh2 - C2	165.1 (13)		

Tab. 6. Atomparameter von **5g**. Die mit (') gekennzeichneten Atome repräsentieren jeweils die durch die Fehlordnung bedingten Lagen

Atom	x	y	z	B _{eq} bzw. B _{iso}	Atom	x	y	z	B _{eq} bzw. B _{iso}
Rh1	0.40423 (14)	0.54342 (10)	0.00713 (7)	3.81	C7	0.9837 (20)	0.5420 (20)	0.1033 (12)	6.96
Rh2	0.40753 (14)	0.69772 (11)	0.12725 (7)	3.80	C8	0.0672 (20)	0.5985 (17)	0.0771 (10)	5.82
C11	0.4971 (4)	0.6893 (4)	0.0282 (3)	5.66	C11	0.6339 (34)	0.5621 (29)	0.8989 (20)	15.33
C12	-1.1075 (6)	-0.5846 (5)	-0.8254 (3)	8.25	C12	0.6144 (44)	0.3821 (34)	0.9911 (24)	19.44
S	0.2769 (4)	0.6384 (4)	0.0590 (3)	4.05	C13	0.4629 (40)	0.3771 (34)	0.8921 (23)	17.41
P1	0.5278 (5)	0.4642 (4)	0.9435 (3)	4.57	C21	0.6748 (20)	0.7097 (19)	0.1856 (12)	7.03
P2	0.5406 (4)	0.7759 (4)	0.1852 (3)	4.20	C22	0.4980 (17)	0.7994 (16)	0.2709 (9)	4.59
C1	0.3221 (21)	0.4431 (19)	0.0117 (13)	7.66	C23	0.5658 (18)	0.8950 (15)	0.1466 (10)	5.33
C2	0.3149 (21)	0.6917 (20)	0.1909 (13)	7.83	O1	0.2763 (24)	0.3775 (21)	0.0350 (14)	5.40
C3	0.1738 (15)	0.5733 (13)	0.0962 (9)	3.30	O1'	0.2368 (30)	0.4084 (25)	0.9892 (19)	9.24
C4	0.1880 (20)	0.5031 (17)	0.1397 (12)	6.29	O2	0.2650 (26)	0.6523 (24)	0.2311 (15)	6.23
C5	0.1040 (31)	0.4571 (19)	0.1636 (11)	6.70	O2'	0.2325 (24)	0.7089 (23)	0.2204 (14)	5.07
C6	0.3989 (18)	0.4772 (15)	0.1425 (11)	5.04					

Tab. 7. Wichtige Bindungslängen in 5g

Bindung	Länge [pm]	Bindung	Länge [pm]
Rh1 - S	239,0 (6)	P1 - C11	217,3 (40)
Rh1 - C11	246,2 (6)	P1 - C12	191,5 (50)
Rh1 - P1	237,2 (6)	P1 - C13	187,2 (50)
Rh1 - C1	178,8 (28)	P2 - C21	193,5 (25)
Rh2 - S	236,8 (5)	P2 - C22	196,4 (20)
Rh2 - C11	242,7 (5)	P2 - C23	194,9 (21)
Rh2 - P2	237,6 (6)		
Rh2 - C2	180,5 (28)		

Tab. 8. Wichtige Bindungswinkel in 5g

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
Rh1 - C11 - Rh2	89,4 (2)	Rh1 - S - C3	112,8 (6)
Rh1 - S - Rh2	92,6 (2)	Rh2 - S - C3	114,1 (7)
S - Rh1 - C11	74,3 (2)	Rh1 - P1 - C11	109,8 (11)
S - Rh2 - C11	75,3 (2)	Rh1 - P1 - C12	110,9 (16)
S - Rh1 - P1	171,7 (2)	Rh1 - P1 - C13	113,1 (16)
S - Rh2 - P2	171,5 (2)	Rh2 - P2 - C21	111,9 (8)
C11 - Rh1 - P1	102,6 (2)	Rh2 - P2 - C22	113,2 (7)
C11 - Rh2 - P2	99,8 (2)	Rh2 - P2 - C23	108,1 (7)
C11 - Rh1 - C1	164,7 (9)		
C11 - Rh2 - C2	166,3 (8)		

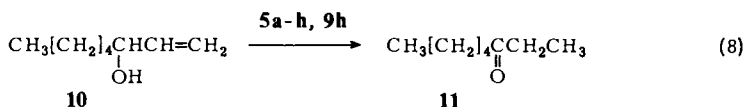
beschriebenen Bindungslängen. Die unterschiedliche Substitution am Schwefelatom beeinflusst den Rhodium-Schwefel-Abstand und den Winkel Rh - S - Rh nur geringfügig.

Katalytische Aktivität

Sowohl die in homogener Phase vorliegenden Komplexe **5a** - **i** als auch die auf Silicagel fixierten Komplexe **9h** und **i** eignen sich als Katalysatoren für verschiedene Wasserstoff-Übertragungsprozesse. So katalysieren sie die Wanderung von Doppelbindungen in Allylverbindungen²²⁾, die selektive Isomerisierung von vicinal disubstituierten Epoxiden²³⁾, die Übertragungshydrierung von α,β -ungesättigten Ketonen durch Ameisen-

säure²⁴⁾ und die Hydrierung von Trichlormethylverbindungen durch halogenfreie Alkohole^{25,26)}.

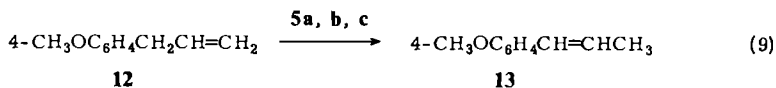
Tab. 9 zeigt die maximalen Geschwindigkeitskonstanten und die prozentualen Umsätze der Isomerisierung von 1-Octen-3-ol (**10**) zu 3-Octanon (**11**) in Gegenwart von 1% der Katalysatoren **5a–h** und **9h**.



Tab. 9. Geschwindigkeitskonstanten und Ausbeuten der durch **5a–h**, **9h** katalysierten Isomerisierung von 1-Octen-3-ol (**10**) zu 3-Octanon (**11**)

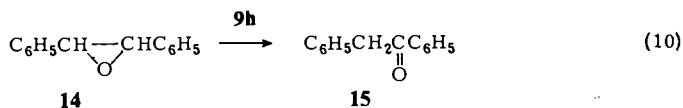
Katalysator	Maximale Reaktionsgeschwindigkeit [mol · min ⁻¹ · l ⁻¹]	Isomerisierung nach 18 h [%]	Vollständige Isomerisierung nach
5a	2.8 × 10 ⁻⁴	41	
5b	1.8 × 10 ⁻³	100	10 h
5c	5.3 × 10 ⁻⁴	72	
5d	1.5 × 10 ⁻⁴	100	16 h
5e	5.5 × 10 ⁻³	100	225 min
5f	6.6 × 10 ⁻⁴	96	
5g	1.2 × 10 ⁻³	91	
5h	1.5 × 10 ⁻²	100	75 min
9h	7.8 × 10 ⁻³	100	215 min

Die Aktivität der Katalysatoren steigt in der Reihenfolge **5a < 5c < 5f < 5g < 5d < 5b < 5e < 9h < 5h**. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt sowohl von sterischen als auch von elektronischen Effekten der Katalysatoren ab. Elektronenliefernde Gruppen am Katalysator erhöhen dessen Aktivität. Allerdings ist die geringere Aktivität des Komplexes **5a** mit der Isopropylgruppe am Schwefel im Verhältnis zu der von **5c** mit der *tert*-Butylgruppe nicht ganz zu verstehen. Bei der Untersuchung der Katalyse der nach (9) ablaufenden Isomerisierung von 4-Allylanisol (**12**) in *cis*- und *trans*-4-(1-Propenyl)anisol (**13**) bei 100°C entspricht die Aktivität der Katalysatoren in der Reihenfolge **5c < 5a < 5b** dann aber den Erwartungen.



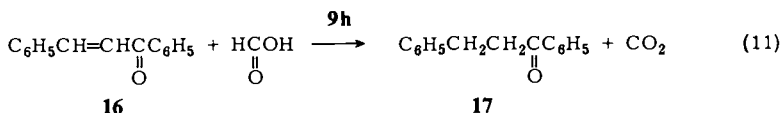
Die maximale Isomerisierungsgeschwindigkeit für **12** beträgt in *o*-Xylol bei 100°C in Gegenwart des Hybridkatalysators **9h** 1.5 × 10⁻³ mol · min⁻¹ · l⁻¹ im ersten Durchlauf. Hierbei werden 2% des im Katalysator gebundenen Rhodiums in die Lösung abgegeben. Im zweiten Durchlauf ist dann allerdings kein Verlust an Katalysator mehr festzustellen. Die maximale Geschwindigkeitskonstante bleibt im zweiten und den folgenden Durchgängen konstant bei 5.7 × 10⁻⁴ mol · min⁻¹ · l⁻¹.

Als Beispiel für die Isomerisierung von Epoxiden wurde die Umlagerung von *trans*-Stilbenoxid (**14**) in Desoxybenzoin (**15**) nach (10) untersucht.

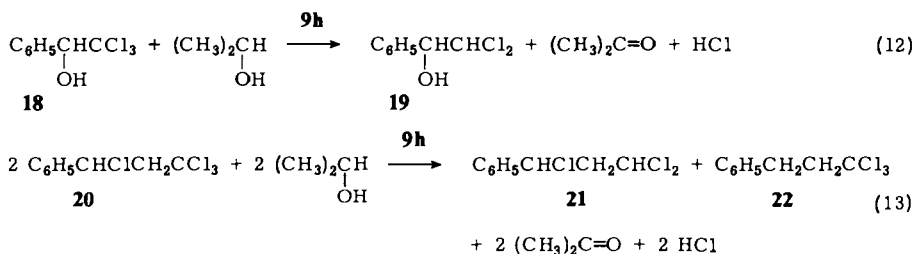


In Gegenwart von 2% des Hybridkatalysators **9h** werden unter Argon nach 19 h bei 144 °C im Einschlußrohr 13% Desoxybenzoin erhalten. Der gleiche Katalysator bringt in einem zweiten Durchlauf 20% Ausbeute, in einem dritten 28%, um dann bei einer vierten und fünften Wiederholung der Reaktion zwischen 27 und 29% Ausbeute an Reaktionsprodukt konstant zu bleiben.

Die Hydrierung von Benzylidenacetophenon (**16**) zu 1,3-Diphenyl-1-propanon (**17**) durch Ameisensäure verläuft in Gegenwart von **9h** in Toluol bei 97 °C innerhalb von 22 h mit 33–35% Ausbeute. Der Katalysator zeigt auch nach mehreren Reaktionsabläufen keine Verminderung der Aktivität.



Als Beispiele für die Hydrierung von Trichlormethylverbindungen durch halogenfreie Alkohole wurden die Reaktionen von 2,2,2-Trichlor-1-phenylethanol (**18**) und (1,3,3,3-Tetrachlorpropyl)benzol (**20**) mit 2-Propanol in Gegenwart von **9h** untersucht (Tab. 10).



Tab. 10. Hydrierung von Trichlormethylverbindungen durch Isopropylalkohol in Gegenwart von **9h**

Substrat	Umsatz in % bei Durchlauf			
	1	2	3	4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CCl}_3$ (18)	97	79	50	37
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ (20)	25	23	22	15

In Mesitylen werden bei 144 °C nach 24 h Reaktionszeit 97 bzw. 25% Umwandlung der Ausgangsmaterialien erreicht. Die Ausbeute an Umwandlungsprodukt sinkt bei wiederholtem Einsatz des Katalysators, da die gleichzeitige Bildung von Chlorwasserstoff dessen aktive Koordinationsstellen blockiert²⁶⁾. Eingehende Untersuchungen der katalytischen Aktivität der neuen homogenen und heterogenen Katalysatorsysteme und Vergleiche mit bekannten Katalysatoren sind in Arbeit.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit ebenso wie der *Degussa*, Hanau, und der *Paul Rauschert KG* für wertvolle Ausgangsmaterialien. Die Arbeiten wurden außerdem durch Sondermittel der *TU Berlin* im Rahmen des Austauschprogrammes *TU Berlin – HU Jerusalem* unterstützt.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen werden unter sorgfältig von O_2 und H_2O befreitem Argon ausgeführt. Die Lösungsmittel werden nach den üblichen Methoden getrocknet.

(*Isopropylthio*)trimethylsilan (**4a**) (*Butylthio*)trimethylsilan (**4b**) und (*tert-Butylthio*)trimethylsilan (**4c**) wurden nach Lit.²⁷), *Trimethyl(phenylthio)silan* (**4d**) nach Lit.²⁸) dargestellt.

Trimethyl(4-methylphenylthio)silan (**4e**): Zu einer Lösung von 24.84 g (0.20 mol) 4-Methylthiophenol in 200 ml Ethanol wird unter Rühren langsam die Lösung von 33 g (0.10 mol) Bleiacetat in 200 ml Wasser getropft. Nach Bildung eines gelben Niederschlages wird über Nacht bei Raumtemp. weitergerührt und dann das gebildete Bis(4-methylphenylthio)blei(II) abfiltriert, mit Wasser, Ethanol und Pentan mehrmals gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Ausb. 38.1 g (84%). 22.7 g (50 mmol) der Bleiverbindung werden ohne Lösungsmittel mit 10.8 g (100 mmol) Chlortrimethylsilan unter Rühren 24 h unter Rückfluß erhitzt. Der gebildete Niederschlag von $PbCl_2$ wird über eine G 3-Fritte abfiltriert und das verbleibende **4e** destilliert. Ausb. 11.8 g (60%), Sdp. $58^\circ C/0.1$ Torr. – 1H -NMR ($[D_6]$ Benzol): $\delta = 0.28$ (s; 9H, CH_3Si), 2.12 (s; 3H, $CH_3C_6H_4$), 6.93 (d; 2H, C_6H_4), 7.48 (d; 2H, C_6H_4).

$C_{10}H_{16}SSi$ (196.4) Ber. C 61.16 H 8.21 S 16.33 Gef. C 61.17 H 8.09 S 16.58

(4-Fluorphenylthio)trimethylsilan (**4f**): Analog **4e** aus 36.6 g (0.20 mol) 4-Fluorothiophenol. Ausb. 37.8 g (82%) Bis(4-fluorphenylthio)blei(II) bzw. 12.0 g (60%) **4f**. Sdp. $39^\circ C/0.1$ Torr. – 1H -NMR ($[D_6]$ Benzol): $\delta = 0.18$ (s; 9H, CH_3Si), 6.24, 7.28 (m; 4H, Aromaten-H).

$C_9H_{13}FSSi$ (200.4) Ber. C 53.95 H 6.54 S 16.00 Gef. C 54.16 H 6.65 S 16.26

(4-Chlorphenylthio)trimethylsilan (**4g**): Analog **4e** aus 40 g (0.20 mol) 4-Chlorothiophenol. Ausb. 43 g (87%) Bis(4-chlorphenylthio)blei(II) bzw. 13.4 g (62%) **4g**. Sdp. $52^\circ C/0.1$ Torr. – 1H -NMR ($[D_6]$ Benzol): $\delta = 0.18$ (s; 9H, CH_3Si), 7.11 (dd; 2H, C_6H_4), 7.24 (dd; 2H, C_6H_4).

$C_9H_{13}ClSSi$ (216.8) Ber. C 49.86 H 6.04 S 14.79 Gef. C 49.62 H 6.03 S 14.73

Trimethyl[2-(triethoxysilyl)ethylthio]silan (**4h**): Analog **4e** aus 20 g (90 mmol) 2-(Triethoxysilyl)ethanthiol. Ausb. 26.5 g (90%) Bis[2-(triethoxysilyl)ethylthio]blei(II), Schmp. $133^\circ C$, bzw. 20.6 g (87%) **4h**, Sdp. $54^\circ C/0.1$ Torr. – 1H -NMR ($[D_6]$ Benzol): $\delta = 0.04$ (s; 9H, CH_3Si), 1.24 (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH_2CH_3), 3.80 (q, $J = 7$ Hz; 2H, OCH_2), 1.76 (q, $J = 8$ Hz, 4H, CH_2CH_2).

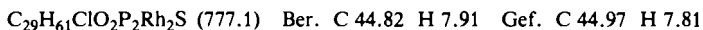
$C_{11}H_{28}O_3SSi_2$ (296.6) Ber. C 44.55 H 9.52 S 10.81 Gef. C 44.26 H 9.42 S 10.77

Trimethyl[3-(trimethoxysilyl)propylthio]silan (**4i**): Analog **4e** aus 17.7 g (90 mmol) 3-(Trimethoxysilyl)propanthiol. Ausb. 24.2 g (90%) Bis[3-(trimethoxysilyl)propylthio]blei(II), Schmp. $137^\circ C$, bzw. 19.3 g (90%) **4i**, Sdp. $46^\circ C/0.1$ Torr. – 1H -NMR ($[D_6]$ Benzol): $\delta = 0.29$ (s; 9H, CH_3Si), 3.50 (s; 3H, CH_3O), 1.83 (quint, $J = 8$ Hz; 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 2.52 (t, $J = 8$ Hz; 4H, $CH_2CH_2CH_2$).

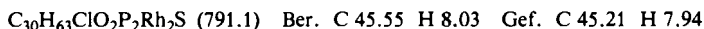
$C_9H_{24}O_3SSi_2$ (268.5) Ber. C 40.25 H 9.00 S 11.94 Gef. C 40.38 H 8.91 S 11.93

*Dicarbonyl- μ -chloro- μ -(isopropylthio)-bis(tri-*tert*-butylphosphan)dirhodium* (**5a**): Eine Lösung von 0.30 g (0.77 mmol) Tetracarbonyldi- μ -chloro-dirhodium (**1**) in 10 ml Hexan wird unter Rühren mit 0.30 g (1.48 mmol) Tri-*tert*-butylphosphan versetzt und 2 h magnetisch gerührt, bis

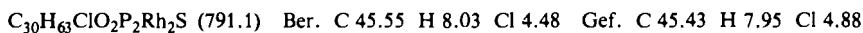
die CO-Entwicklung beendet ist. Zu der tiefgelben Lösung werden 114.2 mg (0.77 mmol) **4a**, gelöst in 10 ml Hexan, mit einer Injektionsspritze gegeben. Nach 4 h Rühren bei Raumtemp. und erfolgtem Absitzen wird über eine Glasbrücke in einen zweiten Kolben dekantiert. Die zurückbleibenden hellgelben Kristalle werden zweimal mit je 2 ml Hexan gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Ausb. 265.6 mg (44%), Schmp. 109–114°C (Zers.) nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/Methanol. Aus der Mutterlauge kann bei –30°C weiteres **5a** gewonnen werden.



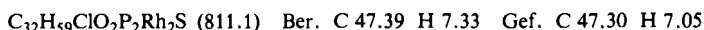
μ-(Butylthio)-dicarbonyl-*μ*-chloro-bis(tri-*tert*-butylphosphan)dirhodium (**5b**): Wie bei **5a** mit 125.0 mg (0.77 mmol) **4b**. Ausb. 180.2 mg (30%), Schmp. 120–127°C (Zers.), hellbeige.



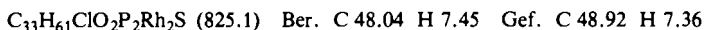
μ-(*tert*-Butylthio)-dicarbonyl-*μ*-chloro-bis(tri-*tert*-butylphosphan)dirhodium (**5c**): Wie bei **5a** mit 125.0 mg (0.77 mmol) **4c**. Ausb. 337.9 mg (56%), Schmp. 117–120°C (Zers.), hellgelb.



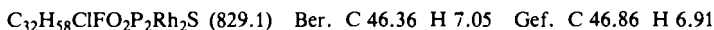
Dicarbonyl-*μ*-chloro-*μ*-(phenylthio)-bis(tri-*tert*-butylphosphan)dirhodium (**5d**): Wie bei **5a** mit 140.4 mg (0.77 mmol) **4d**. Ausb. 231.0 mg (37%), Schmp. 118–124°C (Zers.), hellbraun.



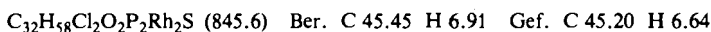
Dicarbonyl-*μ*-chloro-*μ*-(4-methylphenylthio)-bis(tri-*tert*-butylphosphan)dirhodium (**5e**): Wie bei **5a** mit 151.2 mg (0.77 mmol) **4e**. Ausb. 211.5 mg (33%), Schmp. 110–116°C (Zers.), goldbraun.



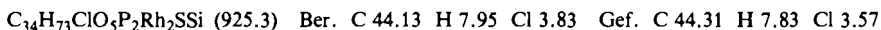
Dicarbonyl-*μ*-chloro-*μ*-(4-fluorphenylthio)-bis(tri-*tert*-butylphosphan)dirhodium (**5f**): Wie bei **5a** mit 154.3 mg (0.77 mmol) **4f**. Ausb. 189.3 mg (31%), Schmp. 150–156°C (Zers.), rotbraun.



Dicarbonyl-*μ*-chloro-*μ*-(4-chlorphenylthio)-bis(tri-*tert*-butylphosphan)dirhodium (**5g**): Wie bei **5a** mit 167 mg (0.77 mmol) **4g**. Ausb. 298.6 mg (46%), Schmp. 132–140°C (Zers.), rotbraun.



Dicarbonyl-*μ*-chloro-*μ*-[2-(triethoxysilyl)ethylthio]-bis(tri-*tert*-butylphosphan)dirhodium (**5h**): Wie bei **5a** mit 228.4 mg (0.77 mmol) **4h**. Nach Zugabe von **4h** und 1 h Rühren fallen geringe Mengen gelber Kristalle aus, die sich als polymeres $[\text{HRhCl}_2(\text{CO})(\text{P}^t\text{Bu}_3)]_n$ erweisen [IR 2230 (RhH), 2050 (CO), 1980 cm^{-1} (CO), $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{OPRh}$: Ber. C 38.54 H 6.97 Cl 17.50, Gef. C 38.38 H 7.06 Cl 17.33]. Aus der klaren überstehenden Lösung wird nach Abziehen des Lösungsmittels ein Öl gewonnen, das nach Aufnehmen in Benzol und Kristallisieren mit Pentan 149 mg (21%) orangerotes **5h** ergibt. Schmp. 113–120°C (Zers.).



Dicarbonyl-*μ*-chloro-*μ*-[3-(trimethoxysilyl)propylthio]-bis(tri-*tert*-butylphosphan)dirhodium (**5i**): Wie bei **5h** mit 206.8 mg (0.77 mmol) **4i**. Ausb. 144.8 mg (21%), Schmp. 97–105°C, orangerot.



Auf SiO_2 fixiertes **5h** und **5i**

a) Zu einer wie bei **5h** bzw. **i** bereiteten Lösung werden 3.0 g Silicagel 60 (230–400 mesh), die vorher 96 h bei 350°C getrocknet wurden, gegeben. Die Mischung wird 12 h unter Argon gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel dekantiert, und das beladene Silicagel wird zweimal mit absol. Benzol und dann zweimal mit Pentan gewaschen. Nach Trocknen an der Ölpumpe werden

mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie 0.550 meq/g SiO₂ für **9h** und 0.726 meq/g SiO₂ für **9i** ermittelt.

b) 1.0 g Silicagel 40 werden wie oben mit einer Lösung von 0.77 mmol **4h** bzw. **4i** in Hexan versetzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Dekantieren und Trocknen i. Vak. werden beide Proben mit einer Lösung von 0.77 mmol **3** in Hexan 12 h bei Raumtemp. gerührt, vom überstehenden Lösungsmittel durch Dekantieren befreit und nach Waschen mit Benzol und Pentan getrocknet. Die Atomabsorptionsspektrometrie ergibt 0.85 meq/g SiO₂ für **9h** und 0.67 meq/g SiO₂ für **9i**.

Isomerisierung von 1-Octen-3-ol (10) zu 3-Octanon (11): Ein modifizierter Schlenk-Kolben mit Magnetrührer wird auf $75 \pm 0.5^\circ\text{C}$ in einem Thermostaten erwärmt und mit 2–4 ml einer 0.78 M Lösung von 1-Octen-3-ol in absol. *o*-Xylol beschickt. Unter Argon werden nach 20 min 0.001 molare Mengen der Katalysatoren **5a–h** bzw. **9h** zugegeben. In Intervallen von 5–60 min werden Proben zu 2–4 μl entnommen und mit einer 2-m-Kolonne, gepackt mit 10% stabilisiertem DEGS auf Chromosorb P, bei 95°C gaschromatographiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 9 aufgeführt.

Isomerisierung von 4-Allylanisol (12): Analog werden 3.19 mmol frisch destilliertes **12**, 4.5 ml trockenes *o*-Xylol und 157 mg (0.030 mmol) **9h** auf $100 \pm 0.2^\circ\text{C}$ erhitzt und gerührt. 5- μl -Proben werden innerhalb von 5 h in Intervallen zwischen 2 und 60 min entnommen und mit einer 2-m-Kolonne, gepackt mit 10% Apiezon L auf Chromosorb W, 60–80 mesh, gaschromatographiert. Nach 36 h wird eine Gleichgewichtsmischung aus 7.3% **12**, 8.8% *cis*- und 83.9% *trans*-4-(1-Propenyl)anisol (**13**) gebildet.

Isomerisierung von trans-Stilbenoxid (14): Eine Mischung aus 1.0 mmol **14** und 2×10^{-2} meq **9h** wird unter Argon in einem Bombenrohr 19 h auf 144°C erhitzt. Anschließend wird die gekühlte Reaktionsmischung mit CCl₄ verdünnt und mit einer 2-m-Kolonne, gepackt mit 15% stabilisiertem DEGS auf Chromosorb W, 60–80 mesh, gaschromatographiert. Es wird nur Desoxybenzoin (**15**) nachgewiesen. Ausb. 13%.

Hydrierung von Benzylidenacetophenon (16): Eine Mischung aus 1.25 mmol **16**, 2×10^{-2} meq **9h**, 1 ml Ameisensäure (98%), 1 ml Toluol und 40 mg Pristan als interner Standard werden in einem Bombenrohr 22 h auf 97°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird unter Argon filtriert und der Katalysator dreimal mit je 2 ml Toluol gewaschen. Die Analyse der vereinigten konzentrierten Lösungen mit einer 60-cm-Kolonne, gepackt mit 1% OV-17 auf Chromosorb W, 60–80 mesh, ergibt die Bildung von 33% 1,3-Diphenyl-1-propanon (**17**) als einziges Produkt.

Hydrierung von Trichlormethylverbindungen: Ein mit 0.62 mmol 2,2,2-Trichlor-1-phenylethanol (**18**) oder (1,3,3,3-Tetrachlorpropyl)benzol (**20**), 12 mmol Isopropylalkohol, 0.010 mmol **9h**, 2 ml Mesitylen und 40 mg Pristan als Standard gefülltes Bombenrohr wird abgeschmolzen und 24 h auf 144°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend mit Hilfe einer 1.8-m-Kolonne, gepackt mit 15% OV-101 auf Chromosorb W, 60–80 mesh, gaschromatographiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 10 aufgeführt.

¹⁾ Vorl. Mitteil.: H. Schumann, G. Cielusek und J. Pickardt, Angew. Chem. **92**, 60 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 70 (1980).

²⁾ J. Halpern, Adv. Chem. Ser. **70**, 1 (1968).

³⁾ L. D. Rollmann, Inorg. Chim. Acta **6**, 137 (1972).

⁴⁾ M. Capka, Collect. Czech. Chem. Commun. **42**, 3410 (1977).

⁵⁾ G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E. W. Abel, Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 8, Pergamon Press, Oxford 1982.

⁶⁾ Z. M. Michalska, J. Mol. Catal. **19**, 345 (1983).

⁷⁾ E. S. Bolton, R. Havlin and G. R. Knox, J. Organomet. Chem. **18**, 153 (1969).

⁸⁾ P. Kalck und R. Poiblanc, Inorg. Chem. **14**, 2779 (1975).

- 9) *G. Palyi, A. Vizi-Orosz, L. Marko, F. Marcati und G. Bor*, *J. Organomet. Chem.* **66**, 295 (1974).
- 10) *H. Schumann, M. Heisler und J. Pickardt*, *Chem. Ber.* **110**, 1020 (1977).
- 11) *E. W. Abel und D. A. Armitage*, *Adv. Organomet. Chem.* **5**, 1 (1967).
- 12) *J. Gallay, D. de Montauzon und R. Poilblanc*, *J. Organomet. Chem.* **38**, 179 (1972).
- 13) *P. Kalck, R. Poilblanc, A. Gaset, A. Rovera und R. P. Martin*, *Tetrahedron Lett.* **21**, 459 (1980).
- 14) *R. Poilblanc*, *J. Organomet. Chem.* **94**, 341 (1975).
- 15) *L. F. Dahl, C. Martell und D. L. Wanpler*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1761 (1961).
- 16) *J. J. Bonnet, Y. Jeannin, P. Kalck, A. Maisonnat und R. Poilblanc*, *Inorg. Chem.* **14**, 743 (1975).
- 17) *K. Klanderman und L. F. Dahl*, unveröffentlichte Resultate, zitiert in: *L. R. Bateman, P. M. Maitlis und L. F. Dahl*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7292 (1969).
- 18) *M. G. B. Drew, S. M. Nelson und M. Sloan*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1484.
- 19) *J. Coetzer und G. Gafner*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **26**, 985 (1970).
- 20) *J. J. Bonnet, P. Kalck und R. Poilblanc*, *Inorg. Chem.* **16**, 1514 (1977).
- 21) *J. A. Ibers und R. G. Snyder*, *Acta Crystallogr.* **15**, 923 (1962).
- 22) *A. Zoran, Y. Sasson und J. Blum*, *J. Org. Chem.* **46**, 255 (1980).
- 23) *D. Milstein, O. Buchman und J. Blum*, *J. Org. Chem.* **42**, 2299 (1977).
- 24) *J. Arzan, O. Buchman und J. Blum*, *Tetrahedron Lett.* **22**, 1925 (1981).
- 25) *J. Blum, S. Shtelzer, P. Albin und Y. Sasson*, *J. Mol. Catal.* **16**, 167 (1982).
- 26) *Y. Migron, J. Blum und Y. Sasson*, *J. Mol. Catal.* **22**, 187 (1983).
- 27) *E. W. Abel*, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4406.
- 28) *K. A. Hooten und A. L. Allred*, *Inorg. Chem.* **4**, 671 (1965).

[354/83]