

## Synthese, Struktur und katalytische Aktivität von $\mu$ -(Alkylthio)-dicarbonyl- $\mu$ -chloro-bis(tri-*tert*-butylarsan)-dirhodium-Komplexen

Herbert Schumann\*<sup>a</sup>, Stanislaw Jurgis<sup>a</sup>, Ekkehardt Hahn<sup>a</sup>,  
Joachim Pickardt<sup>a</sup>, Jochanan Blum\*<sup>b</sup> und Moris Eisen<sup>b</sup>

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

Department of Organic Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem<sup>b</sup>,  
Jerusalem 91904, Israel

Eingegangen am 11. Juli 1984

Durch Umsetzung von Tetracarbonyl-di- $\mu$ -chloro-dirhodium (1) mit Tri-*tert*-butylarsan (2) und Alkyl(trimethylsilyl)sulfiden (4) werden die Komplexe  $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{As}t\text{Bu}_3)_2\text{Cl}(\text{SR})]$  (5a–c) dargestellt. Die Komplexe 5b und c mit Trialkoxysilyl-Gruppen  $[\text{R} = (\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2, (\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]$  werden auf Silicagel fixiert. Die Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{As}t\text{Bu}_3)_2\text{Cl}(\text{SiBu})]$  (5a) zeigt das Vorliegen von *cis*-konfigurierten Tri-*tert*-butylarsan-Gruppen. Die neuen Komplexe katalysieren die Hydroformylierung von Cyclohexen und die Isomerisierung von Allylbenzol (8) zu *cis*- und *trans*- $\beta$ -Methylstyrol (9). Während lösliches 5a die Hydrierung von Olefinen katalysiert, sind die Heterogenkatalysatoren 6b und c hierbei völlig inaktiv.

### Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of $\mu$ -(Alkylthio)-dicarbonyl- $\mu$ -chloro-bis(tri-*tert*-butylarsane)dirhodium Complexes

Tetracarbonyl-di- $\mu$ -chloro-dirhodium (1) reacts with tri-*tert*-butylarsane (2) and alkyl trimethylsilyl sulfides (4) to give complexes  $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{As}t\text{Bu}_3)_2\text{Cl}(\text{SR})]$  (5a–c). The complexes 5b and c with the surface active trialkoxysilyl groups  $[\text{R} = (\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2, (\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]$  are bound to fused silica support. The X-ray structural analysis of  $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{As}t\text{Bu}_3)_2\text{Cl}(\text{SiBu})]$  (5a) indicates a *cis*-configuration of the tri-*tert*-butylarsane ligands. The new complexes catalyze the hydroformylation of cyclohexene, and the isomerization of allylbenzene (8) into *cis*- and *trans*- $\beta$ -methylstyrene (9). The soluble complex 5a was shown to be an extremely effective olefin hydrogenation catalyst, whereas the supported complexes 6b and c were completely inactive in this process.

Zweikernige Rhodiumkomplexe, wie Tetracarbonyl-di- $\mu$ -chloro-dirhodium (1) reagieren mit Tri-*tert*-butylphosphan und Alkyl- sowie Aryl(trimethylsilyl)sulfiden unter Ersatz einer Chlorbrücke durch einen Alkyl(Aryl)thio-Rest. So konnten wir kürzlich einige  $\mu$ -(Alkylthio)- und  $\mu$ -(Arylthio)-dicarbonyl- $\mu$ -chloro-bis(tri-*tert*-butylphosphan)dirhodium-Komplexe synthetisieren und deren Fähigkeiten als Homogenkatalysatoren in der Isomerisierung von Enolen und bei verschiedenen Hydrierungsprozessen testen<sup>1,2</sup>. Wesentlichen Einfluß auf die Bildung des mit einem Chlor und einer Alkyl(Aryl)thio-Gruppe verbrückten zweikernigen Rhodiumkomplexes hatte dabei der sehr sperrige Ligand Tri-*tert*-butylphosphan. Mit Triphenylphosphan und anderen weniger sterisch anspruchsvollen Phosphanliganden werden immer beide Chlorbrücken gegen RS-Gruppen ausgetauscht<sup>3</sup>.



Im  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  finden sich nur zwei Singulett-Signale bei  $\delta = 1.50$  ( $\text{CH}_3\text{CAs}$ ) und 2.21 ( $\text{CH}_3\text{CS}$ ).

**5b** und **c** reagieren in Hexan mit sorgfältig entwässertem Silicagel unter Abspaltung von Methanol. Bei einer spezifischen Oberfläche des verwandten Silicagels von  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  konnten bis zu 0.64 meq **5b** und bis zu 0.76 meq **5c** pro g Träger gebunden werden. Das entspricht den bei analogen Tri-*tert*-butylphosphan-Komplexen (**7b** und **c**) gefundenen Besetzungsdichten<sup>2)</sup>.

### Kristallstrukturanalyse von 5a

Orangefarbene, quaderförmige Kristalle von **5a** wurden durch Umkristallisieren aus Methanol/Dichlormethan (1:1) erhalten. Gitterkonstantenbestimmung und Intensitätsmessung erfolgten mit einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2<sub>1</sub>. Die Gitterkonstanten wurden aus 15 Reflexen nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt; da genügend starke Reflexe lediglich mit  $2\Theta$ -Werten  $\leq 15^\circ$  zur Verfügung standen, sind die Standardabweichungen der Gitterparameter relativ groß (vgl. Tab. 1). Aus technischen Gründen (Defekt des Kühlsystems) konnte die Intensitätsmessung nur bis  $2\Theta = 40^\circ$  erfolgen. Die Meßdaten wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterworfen, eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst. C und O wurden mit isotropen, die schwereren Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (zwei Blöcke, je 243 Parameter), für H wurde ein konstanter Temperaturfaktor von  $8.0 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$  angenommen. Der abschließende *R*-Wert betrug 0.056. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELX 76<sup>5)</sup> durchgeführt, die Atomformfaktoren für Rh und As wurden Lit.<sup>6)</sup> entnommen.

Tab. 1. Kristall- und Datensammlungsparameter für **5a**

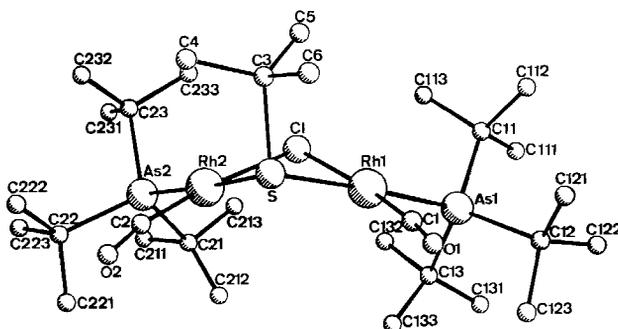
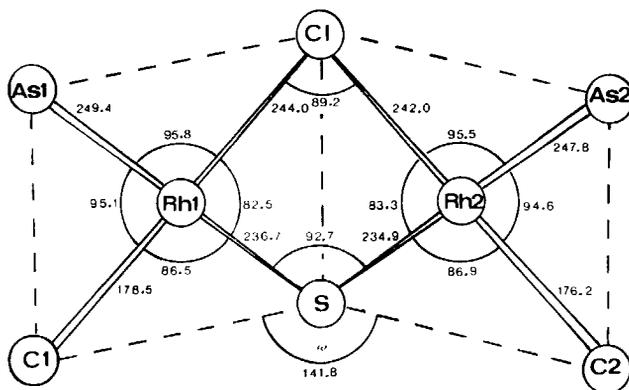
Formel	$\text{C}_{30}\text{H}_{63}\text{As}_2\text{ClO}_2\text{Rh}_2\text{S}$	Strahlungsart, $\lambda$ [pm]	Mo- $K_{\alpha 1}$ , 71.069
Molmasse [g/mol]	879.0	Monochromator	Graphit
Kristallabmessungen [mm]	$0.2 \times 0.3 \times 0.7$	Absorptionskoeffizient [ $\text{cm}^{-1}$ ]	26.39
Raumgruppe	<i>Pcab</i> <sup>a)</sup>	Scan-Methode, -Bereich [grad]	$\omega - 2\Theta$ , 1/1 (Reflex, Untergrund)
<i>a</i> [pm]	1783.7(23)	Scan-Geschwindigkeit	1.50 – 29.30 grad/min; 150 – 1500 counts/s
<i>b</i> [pm]	2767.2(40)	2 $\Theta$ -Bereich [grad]	$2 \leq 2\Theta \leq 40$
<i>c</i> [pm]	1521.5(12)	Unabhängige Reflexe	3514
Volumen [ $\text{pm}^3$ ]	$7.5099 \times 10^9$	Beobachtete Reflexe	2185
<i>Z</i>	8	$I \geq 2\sigma(I)$	
$d_r$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1.555	Meßtemperatur [K]	140(5)
		<i>R</i> -Wert	0.0556

a) Nichtstandardaufstellung von *Pbca*, Nr. 61. Die Raumgruppe wurde aus den systematischen Auslöschungen  $0kl, l = 2N + 1, h0l, h = 2N + 1, hk0, k = 2N + 1$  bestimmt.

In Tab. 2 sind die Positions- und thermischen Parameter für die Nichtwasserstoffatome angegeben. Abb. 1 zeigt ein Molekül von **5a** und das Numerierungsschema, in Abb. 2 sind die wesentlichen Bindungsabstände und -winkel zusammengefaßt\*).

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50778, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Wie die Mehrzahl der  $\mu$ -Dichloro-<sup>7-12</sup>,  $\mu$ -Dithiolato-<sup>13</sup>) und  $\mu$ -Chloro- $\mu$ -thiolato-dirhodium-Komplexe<sup>1,2)</sup> zeigt auch **5a** eine doppelt planar-quadratische Struktur (vgl. Abb. 2). Die (Rh,As,Cl,S,C)-Einheiten sind praktisch planar, die maximalen Abstände der einzelnen Atome von den entsprechenden Ausgleichsebenen betragen 10 pm. Das Molekül ist an der Cl-S-Verbindungsline gewinkelt, der Winkel zwischen den beiden Ebenen beträgt 141.8°, der Rh-Rh-Abstand 341.1(2) pm. Diese Werte stimmen gut mit den Daten für die unsymmetrisch verbrückten Dicarbonylbis(tri-*tert*-butylphosphan)dirhodium-Komplexe<sup>1,2)</sup> überein (Diederwinkel von 144.5 und 140.5°, Rh-Rh-Abstände von 345.5 und 344.0 pm). Die unsymmetrisch verbrückten Phosphan- und Arsendirhodium-Komplexe weisen damit deutlich größere Diederwinkel und Rh-Rh-Abstände auf als  $\mu$ -Dichloro- und  $\mu$ -Dithiolato-dirhodium-Komplexe, ausgenommen Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub><sup>9)</sup>, in dem ein planares Rh-Cl-Cl-Rh-Fragment vorliegt.

Abb. 1. PLUTO-Darstellung eines Moleküls von **5a**Abb. 2. Auswahl wichtiger Bindungsabstände und Bindungswinkel für **5a**

Die Rh-Cl-Bindungsabstände (vgl. Abb. 2) sind länger als die in einkernigen quadratisch-planaren Phosphan-Rhodiumkomplexen<sup>14)</sup>, der Grund dafür liegt wohl in der möglichen Rh-Rh-Wechselwirkung sowie in den guten  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften der *trans*-ständigen Carbonylgruppen. Die Rh-S-Abstände liegen im Bereich der Wer-

te, die für Rh – S-Bindungen mit S-Atomen *trans* zu Phosphanliganden gefunden wurden, z. B. in  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]^{13}$  mit 237.2(2) und 237.9(2) pm.

**5a** ist der erste zweikernige Rhodiumkomplex mit einer Rh – As-Bindung, von dem eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde. Daher können die gemessenen Bindungslängen von 249.4(2) und 247.8(2) pm nicht vergleichend diskutiert werden. Es soll aber darauf hingewiesen werden, daß diese Bindungsabstände um ca. 25 pm länger sind, als die Rh – P-Bindungsabstände in den bekannten zweikernigen Carbonylphosphan-Rhodiumkomplexen.

Aus der Molekülstruktur von **5a** geht eindeutig hervor, warum die zweite Chlorbrücke nicht durch eine Schwefelbrücke ausgetauscht werden kann. Geht man von der Rh – Rh-Verbindungsline aus, so sind die Arsanliganden *cis*-ständig zueinander. Sie schirmen die für brückenspaltende Liganden empfindliche Chlorbrücke sterisch vollkommen ab.

Die Rh – C-Bindungslängen liegen im Bereich der für diese Bindung beschriebenen Bindungsabstände. Die Rh – C – O-Winkel betragen 172.2(14)° und 171.0(14)°.

Tab. 2. Positionsparameter und Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome für **5a** ( $\times 10^4$ )<sup>a)</sup>

Atom	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Rh1	-8278.3(7)	-4417.7(4)	-3670.2(8)	118(7)	157(7)	228(7)	-11(7)	13(7)	4(7)
Rh2	-8984.8(7)	-3350.4(4)	-2913.5(8)	156(7)	172(7)	242(7)	-22(7)	43(8)	7(7)
As1	-7003.8(9)	-4682.2(6)	4142.0(10)	90(9)	156(9)	179(10)	-3(9)	17(9)	14(9)
As2	-8518.7(9)	-2512.0(7)	-2741.7(10)	164(9)	152(9)	267(10)	-15(11)	28(10)	10(8)
Cl	-8112(2)	-3570(1)	-4065(3)	180(26)	231(24)	417(26)	-19(22)	142(23)	-4(21)
S	-9449(2)	-4134(1)	-3151(3)	187(26)	167(23)	249(26)	-33(22)	39(23)	49(22)
C1	-8563(9)	-4999(6)	-3287(10)	273(46)					
O1	-8820(8)	-5351(4)	-3002(7)	432(33)					
C2	-9608(9)	-3317(6)	-2018(11)	320(45)					
O2	-10021(6)	-3361(5)	-1408(8)	481(34)					
C3	-10121(9)	-4112(5)	-4114(10)	257(44)					
C4	-10733(10)	-3744(7)	-3906(13)	357(55)					
C5	-9745(11)	-3999(8)	-4982(14)	357(61)					
C6	-10454(10)	-4639(7)	-4132(13)	309(51)					
C11	-6222(9)	-4335(6)	-3362(9)	265(46)					
C111	-5432(11)	-4570(7)	-3341(12)	309(53)					
C112	-6162(10)	-3806(6)	-3674(12)	255(44)					
C113	-6527(11)	-4327(7)	-2432(12)	388(55)					
C12	-6756(10)	-4526(6)	-5008(10)	308(47)					
C121	-7072(11)	-4029(7)	-5658(13)	320(52)					
C122	-5894(10)	-4531(6)	-5603(12)	301(52)					
C123	-7124(11)	-4904(7)	-6022(13)	410(61)					
C13	-6852(8)	-5417(5)	-4618(10)	228(44)					
C131	-6057(11)	-5607(8)	-4397(12)	345(55)					
C132	-6857(10)	-5557(8)	-3033(14)	370(59)					
C133	-7488(10)	-5696(6)	-4440(12)	213(52)					
C21	-738(8)	-2501(6)	-2538(9)	270(43)					
C211	-7075(12)	-2052(7)	-2093(13)	393(54)					
C212	-6963(11)	-2578(7)	-3389(11)	395(55)					
C213	-7232(12)	-2944(7)	-1910(13)	375(57)					
C22	-8996(14)	-2148(6)	-1723(11)	389(51)					
C221	-8749(12)	-2381(7)	-857(14)	449(57)					
C222	-8824(17)	-1605(12)	-1721(16)	729(87)					
C223	-9871(12)	-2186(8)	-1748(14)	412(59)					
C23	-8720(9)	-2115(6)	-3855(10)	235(46)					
C231	-8285(14)	-1634(8)	-3891(16)	581(65)					
C232	-9581(21)	-2010(11)	-3891(22)	857(108)					
C233	-8518(13)	-2409(7)	-4856(13)	512(61)					

a) Die Standardabweichungen der letzten Dezimalen sind in Klammern angegeben.

## Katalytische Aktivität

Sowohl der in homogener Phase vorliegende Komplex **5a** als auch die auf Silicagel fixierten Komplexe **6b** und **c** wurden bezüglich ihrer Eignung als Katalysatoren für die Hydrierung und Hydroformylierung von Cyclohexen sowie für die Isomerisierung von Allylbenzol (**8**) untersucht. Obwohl der Phosphan-Komplex  $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{P}^t\text{Bu})_2\text{Cl}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**7a**) ein ziemlich schlechter Hydrierungskatalysator ist<sup>2)</sup>, fördert **5a** die Reduktion von Cyclohexen mit einer bedeutend höheren Geschwindigkeit als alle anderen analogen

Komplexe<sup>2)</sup>. Außerdem startet **5a** diese Hydrierung augenblicklich, während **7a** eine Induktionszeit von mehr als 6 Stunden benötigt. Abb. 3 zeigt die großen Unterschiede in der Aktivität zwischen **5a** und einigen Phosphankomplexen.

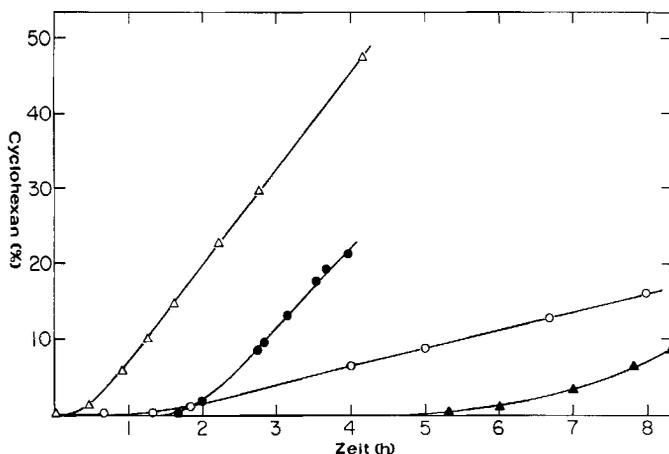


Abb. 3. Reaktionsprofil für die Hydrierung von Cyclohexen bei 50°C in Gegenwart von 0.3% **5a**  $\Delta$ , **7a**  $\blacktriangle$ , **7b**  $\circ$  oder **7c**  $\bullet$

Auf der anderen Seite konnten wir feststellen, daß die fixierten Komplexe **6b** und **c** die Hydrierung von Cyclohexen nicht katalysieren, während die analogen fixierten Phosphankomplexe **7b** und **c** für diese Hydrierung nicht nur gute Katalysatoren darstellen, sondern sogar mehrmals hintereinander eingesetzt werden können<sup>2)</sup>.

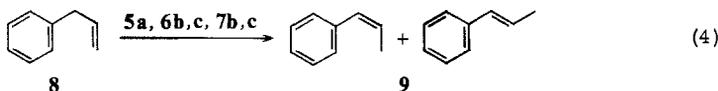
Die Hydroformylierung von Cyclohexen zu Cyclohexancarboxaldehyd wird von **6b** und **c** zunächst weniger gut katalysiert als von **7b** und **c**. In einem zweiten Durchlauf steigt die Aktivität der Arsan-Katalysatoren aber schon zur gleichen Aktivität an wie die der Phosphankomplexe. Bei weiteren Durchläufen beginnen sich **7b** und **c** zu zersetzen. Die Aktivität von **6b** und **c** bleibt dagegen auch noch in einem 4. und 5. Durchlauf voll erhalten. Rhodium geht dabei nur wenig verloren (Tab. 3).

Tab. 3. Hydroformylierung von Cyclohexen in Gegenwart der Katalysatoren **6b**, **6c**, **7b** und **7c**

Katalysator	Umsatz in % beim Reaktionsdurchlauf			
	1	2	3	4
<b>6b</b>	36	62	56	63
<b>6c</b>	29	56	75	76
<b>7b</b>	53	68	33	nicht weiter bestimmt
<b>7c</b>	50	62	36	nicht weiter bestimmt

Die Isomerisierung von Allylbenzol (**8**) wird bei 120°C von **5a**, **6b** und **c** zunächst mit vergleichbarer Geschwindigkeit katalysiert. Die Anfangsgeschwindigkeit beträgt  $4.33 \times 10^{-2}$  für **5a**,  $1.65 \times 10^{-2}$  für **6b** und  $2.14 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  für **6c**. Aber

nur **5a** ist in der Lage, bis zur Bildung der Gleichgewichtsmischung aus 5.2% *cis*- und 88.0% *trans*- $\beta$ -Methylstyrol (**9**) neben 6.8% **8** als Katalysator zu wirken. Im Gegensatz zu den länger aktiven fixierten Katalysatoren **7b** und **c**<sup>15</sup> werden die fixierten Komplexe **6b** und **c** desaktiviert, wenn 30 bis 35% des Ausgangsmaterials umgesetzt sind. Ähnliche Katalysator-Desaktivierungen wurden auch bei der Isomerisierung von **8** durch  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  und  $\text{RhCl}_3(\text{AsPh}_3)_3$  beobachtet<sup>16</sup>.



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

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen werden unter sorgfältig von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  befreitem Argon ausgeführt. Die Lösungsmittel werden nach den üblichen Methoden getrocknet.

*$\mu$ -(tert-Butylthio)-dicarbonyl- $\mu$ -chloro-bis(tri-tert-butylarsan)dirrhodium (**5a**):* Eine Suspension von 0.30 g (0.77 mmol) Tetracarbonyl-di- $\mu$ -chloro-dirrhodium (**1**) in 20 ml Hexan wird unter Rühren und Lichtausschluß mit 0.38 g (1.54 mmol) Tri-tert-butylarsan (**2**) versetzt und 30 min magnetisch gerührt, bis die CO-Entwicklung beendet ist und eine klare orangefarbene Lösung entstanden ist. Zu dieser Lösung werden 0.082 g (0.5 mmol) (tert-Butylthio)trimethylsilan (**4a**) in 10 ml Hexan mit einer Injektionsspritze gegeben. Nach 6 h Rühren bei Raumtemp. und erfolgtem Absitzen eines gelbten Niederschlages wird über eine Glasbrücke in einen zweiten Kolben dekantiert. Die zurückbleibenden orangefarbenen Kristalle werden zweimal mit je 2 ml Hexan gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Ausb. 0.35 g (79%); Schmp. 163°C (Zers.) nach Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  (1 : 1). Aus der Mutterlauge kann bei  $-30^\circ\text{C}$  weiteres **5a** gewonnen werden.



*Dicarbonyl- $\mu$ -chloro-bis(tri-tert-butylarsan)- $\mu$ -[2-(trimethoxysilyl)ethylthio]-dirrhodium (**5b**):* Wie bei **5a** mit 0.228 g (0.77 mmol) Trimethyl[2-(trimethoxysilyl)ethylthio]silan (**4b**). Ausb. 0.202 g (26%) orangefarbenes **5b**, Schmp. 124–126°C (Zers.).



*Dicarbonyl- $\mu$ -chloro-bis(tri-tert-butylarsan)- $\mu$ -[3-(trimethoxysilyl)propylthio]-dirrhodium (**5c**):* Wie bei **5a** mit 0.207 g (0.77 mmol) Trimethyl[3-(trimethoxysilyl)propylthio]silan (**4c**). Ausb. 0.182 g (24%) orangefarbenes **5c**, Schmp. 86–88°C.



*Auf  $\text{SiO}_2$  fixiertes **5b** und **5c**:* Zu einer wie bei **5b** bzw. **c** bereiteten Lösung werden 1.0 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 dem

Trocknen an der Ölpumpe werden mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie 0.64 meq/g SiO<sub>2</sub> für **6b** und 0.76 meq/g SiO<sub>2</sub> für **6c** ermittelt.

**Hydrierung von Cyclohexen:** Eine Mikrohydrierapparatur wird bei -78°C mit 0.0219 mmol Katalysator versehen und auf 20 Torr evakuiert. Mit einer Spritze werden 3 ml Toluol und 7 mmol Cyclohexen injiziert. Die Apparatur wird dreimal mit H<sub>2</sub> versehen, evakuiert und mit H<sub>2</sub> bei 1 at auf 50 ± 0.5°C gebracht. Der Druck wird auf 690 Torr gehalten. In Intervallen von 5–60 min werden Proben zu 2–4 µl entnommen und mit einer 2-m-Kolonnen, gepackt mit 10% β,β'-Oxydi-propionitril auf Chromosorb W, bei 95°C gaschromatographiert.

**Isomerisierung von Allylbenzol (8) zu cis- und trans-β-Methylstyrol (9):** Ein modifizierter Schlenk-Kolben mit Magnetrührer wird mit einer Lösung von 2.19 mmol **8** in 4 ml *o*-Xylol auf 120°C erhitzt. Dann werden 0.0219 mmol Katalysator hinzugegeben. In Intervallen von 5–60 min werden Proben zu 2–4 µl entnommen und mit einer 2-m-Kolonnen, gepackt mit 20% Carbowax 20M auf Chromosorb W, bei 110°C gaschromatographiert. Aus den Reaktionsprofilen werden die maximalen Geschwindigkeitskonstanten berechnet.

**Hydroformylierung von Cyclohexen:** Eine Mischung aus 7–10 mmol Cyclohexen, 0.022–0.5 mmol Katalysator und 3 ml Toluol wird in einem Miniautoklaven nach Evakuieren, Auffressen von 20 at Argon und erneutem Evakuieren mit 40 at CO und 40 at H<sub>2</sub> versehen und unter magnetischem Rühren auf 120 ± 1°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und Gaschromatographie mit 15% OV-101 auf Chromosorb W untersucht.

- 1) H. Schumann, G. Cielusek und J. Pickardt, *Angew. Chem.* **92**, 60 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 70 (1980).
- 2) H. Schumann, G. Cielusek, S. Jurgis, E. Hahn, J. Pickardt, J. Blum, Y. Sasson und A. Zoran, *Chem. Ber.* **117**, 2825 (1984).
- 3) P. Kalck und R. Poilblanc, *Inorg. Chem.* **14**, 2779 (1975).
- 4) H. Schumann und M. Heisler, *Chem. Ber.* **112**, 541 (1979).
- 5) G. M. Sheldrick, „SHELX-76 System of Programs“, 1976.
- 6) D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 321 (1968).
- 7) L. F. Dahl, C. Martell und D. L. Wampler, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1761 (1961).
- 8) J. J. Bonnet, Y. Jeannin, P. Kalck, A. Maisonnat und R. Poilblanc, *Inorg. Chem.* **14**, 743 (1975).
- 9) J. A. Ibers und R. G. Snyder, *Acta Crystallogr.* **15**, 923 (1962).
- 10) Unveröffentlichte Resultate, zitiert in: L. R. Bateman, P. M. Maillis und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7292 (1969).
- 11) M. G. B. Drew, S. M. Nelson und M. Sloan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1484.
- 12) J. Coetzer und G. Gafner, *Acta Crystallogr., Sect. B* **26**, 985 (1970).
- 13) J. J. Bonnet, P. Kalck und R. Poilblanc, *Inorg. Chem.* **16**, 1514 (1977).
- 14) P. B. Hitchcock, M. McPartlin und R. Mason, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 1367.
- 15) M. Eisen, J. Blum, H. Schumann und S. Jurgis, *J. Mol. Catal., im Druck*.
- 16) J. Blum und Y. Pickholtz, *Isr. J. Chem.* **7**, 723 (1969).

[226/84]