

Neuartige basische Liganden für die homogenkatalytische Methanolkarboxylierung, VI<sup>1)</sup>

## Die Komplexchemie mehrzähliger (Tetrahydrofurfuryl)phosphane und ihr Einfluß auf die Selektivität und den Umsatz bei der Ethanol synthese aus Methanol

Ekkehard Lindner\*, Hermann August Mayer und Peter Wegner

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 20. Februar 1986

Die P,O-Liganden  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$  (**2**) und  $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2$  (**3**) reagieren mit  $(\text{OC})_5\text{MTHF}$  (**1a,b**) [ $\text{M} = \text{Mo}$  (**a**),  $\text{W}$  (**b**)] zu den Pentacarbonylmetall-Komplexen **4b** bzw. **5a,b** [Gl. (1) und (2)]. Bestrahlung von **4b**, **5a,b** und bereits bekanntem **4a** in Ether liefert die kinetisch instabilen Tetracarbonylmetall-Komplexe  $(\text{OC})_4\text{MPPPh}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$  (**6a,b**) und  $(\text{OC})_4\text{MPPPh}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2$  (**7a,b**) mit jeweils zweizähliger Funktionsweise von **2**, **3** über Phosphor und Sauerstoff. Mit CO sind die Reaktionen reversibel, ohne daß **2**, **3** vom Komplexrumpf abgetrennt werden [Gl. (3) und (4)]. Aus  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und **2** bildet sich *trans*- $(\text{OC})_4\text{Mo}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2$  (*trans*-**8a**), das sich über einen „Auf- und Zuklappmechanismus“ unter Beteiligung von **2** und der labilen Mo–O-Bindung in *cis*-**8a** umlagert [Gl. (5)]. Die Lösung der W–O-Bindung in **6b**, **7b** gelingt auch mit  $\text{P}(\text{OMe})_3$  unter Bildung von  $(\text{OC})_4\text{W}[\text{P}(\text{OMe})_3]\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$  (**9b**) und  $(\text{OC})_4\text{W}[\text{P}(\text{OMe})_3]\text{PPh}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2$  (**10b**) [Gl. (6)]. Die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse in **4–7** ergeben sich aus den IR-,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. Der Einfluß von **2** und **3** auf die Homologisierung von Methanol zu Ethanol wurde untersucht unter Verwendung von Cobalt als Katalysatormetall und Iod als Promotor. In Abhängigkeit vom Synthesegasverhältnis erhält man mit **2** und gleicher Katalysatorzusammensetzung in guter Selektivität entweder Ethanol oder Methylacetat bei Umsätzen von 50 bis 70%. Das Katalysatorgemisch übersteht mehrere Zyklen unbeschadet.

### Novel Basic Ligands for the Homogeneous Catalytic Methanol Carbonylation, VI<sup>1)</sup>

The Complex Chemistry of Multidentate (Tetrahydrofurfuryl)phosphanes and their Influence on the Selectivity and Conversion for the Synthesis of Ethanol from Methanol

The P,O ligands  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$  (**2**) and  $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2$  (**3**) react with  $(\text{OC})_5\text{MTHF}$  (**1a,b**) [ $\text{M} = \text{Mo}$  (**a**),  $\text{W}$  (**b**)] to give the pentacarbonylmetal complexes **4b** and **5a,b**, respectively [eq. (1) and (2)]. Irradiation of **4b**, **5a,b** and the already known **4a** in ether affords the kinetic unstable tetracarbonylmetal complexes  $(\text{OC})_4\text{MPPPh}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$  (**6a,b**) and  $(\text{OC})_4\text{MPPPh}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2$  (**7a,b**) with a bidentate function of **2**, **3** in each case via phosphorus and oxygen. With CO the reactions are reversible without separation of **2**, **3** from the core of the complex [eq. (3) and (4)]. From  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  and **2** *trans*- $(\text{OC})_4\text{Mo}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2$  (*trans*-**8a**) is formed which is rearranged to *cis*-**8a** via an “opening and closing mechanism”

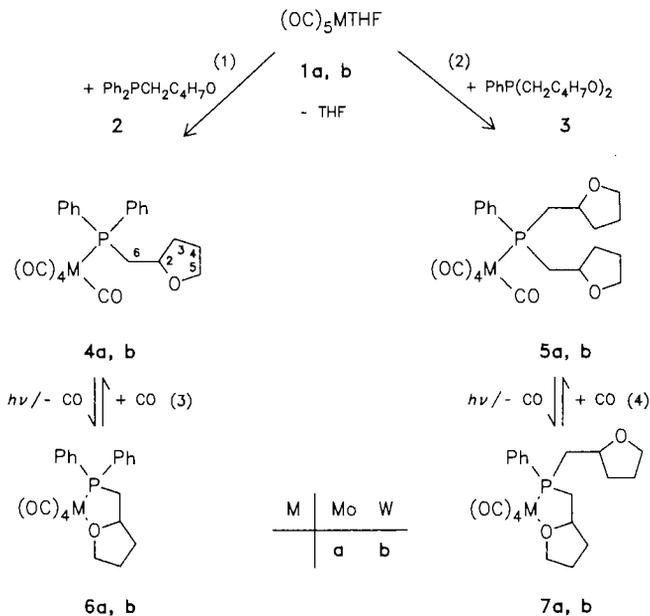
with participation of **2** and the labile Mo—O bond [eq. (5)]. The scission of the W—O bonds in **6b**, **7b** succeeds also with P(OMe)<sub>3</sub> with formation of (OC)<sub>4</sub>W[P(OMe)<sub>3</sub>]PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O (**9b**) and (OC)<sub>4</sub>W[P(OMe)<sub>3</sub>]PPh(CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>2</sub> (**10b**) [eq. (6)]. The different bonding conditions in **4**–**7** result from the IR, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, and <sup>1</sup>H NMR spectra. The influence of **2** and **3** on the homologation of methanol to ethanol was investigated using cobalt as a component of the catalyst and iodine as a promotor. Dependent on the ratio of the synthesis gas, with **2** and equal catalyst composition in good selectivity either ethanol or methyl acetate is formed with conversions of 50 to 70%. The catalytic combination survives several cycles intact.

Vor kurzem berichteten wir<sup>2)</sup> über mehrzählige (Tetrahydrofurfuryl)phosphane, von denen erwartet wird, daß sie infolge ihrer speziellen Konzeption die Homologisierung von Methanol zu Ethanol<sup>3–6)</sup> in bezug auf Selektivität und Umsatz<sup>6–8)</sup> günstig beeinflussen. Diese Liganden knüpfen über das P-Atom festen Kontakt zum Metallzentrum und besitzen mit in den cyclischen Ether eingebauten Sauerstoffatomen weitere Donorfunktionen<sup>9)</sup>. Bei ihrer Verwendung wird von der Vorstellung ausgegangen, daß sie mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen Verbindungen ergeben, die reversibel leicht zu öffnende M—O-Bindungen enthalten, ohne daß bei der Öffnung die Sauerstoffdonatoren vom Komplexrumpf abgetrennt werden. Damit stehen während des Katalysecyclus ständig freie Koordinationsstellen zur Verfügung<sup>3,6)</sup>. Dieses Prinzip ermöglicht die Erzeugung pseudounterkoordinierter, hochreaktiver Metallkomplexe, die leicht oxidative Additionen eingehen sollten, insbesondere, wenn durch das Ligandensystem hohe Elektronendichte auf das Metall übertragen wird<sup>10–13)</sup>. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Gewinnung von Carbonylmolybdän- und -wolfram-Komplexen mit diesen P,O-Liganden, die sich als Modellverbindungen zur Demonstration des „Auf- und Zuklappmechanismus“ eignen und zudem über eine thermische Stabilität verfügen, die es noch erlaubt, spektroskopische Untersuchungen durchzuführen. Außerdem werden die Liganden auf ihre Auswirkung bezüglich von Selektivität und Umsatz bei der Methanolhydrocarboxylierung geprüft.

## Resultate und Diskussion

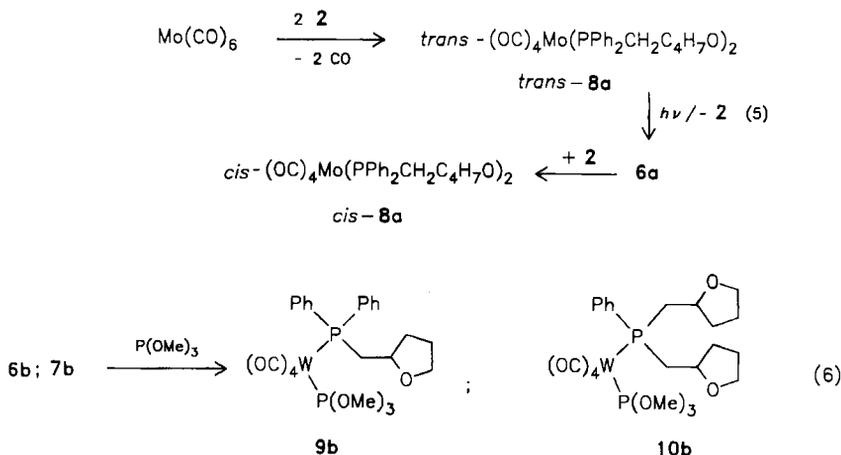
Zum Studium der komplexchemischen Eigenschaften werden die zwei- und dreizähligen (Tetrahydrofurfuryl)phosphane **2** und **3** in THF zunächst mit den Lösungsmitteladdukten **1a,b**<sup>14)</sup> zu den farblosen, in allen organischen Solventien leicht löslichen Pentacarbonylmolybdän- und -wolfram-Komplexen **4b**, **5a,b** umgesetzt [Gl. (1) und (2)]. **4a** wurde bereits in einer früheren Arbeit beschrieben<sup>2)</sup>. Ein thermisch induzierter weiterer CO-Austausch zur Erzwingung von O-Koordination gelingt bei **4a,b**, **5a,b** nicht. Ebenso führt eine Substitution des  $\pi$ -Liganden in C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> durch **3** zu keinem befriedigenden Ergebnis. Bestrahlt man dagegen eine etherische Lösung von **4a,b**, **5a,b** bei –30°C, so wird jeweils Kohlenmonoxid durch das Sauerstoffatom eines über eine CH<sub>2</sub>-Brücke an das P-Atom gebundenen THF-Moleküls unter Bildung der gelben bzw. ockergelben, kinetisch labilen, gegenüber Luftsauerstoff relativ resistenten Molybdän- und Wolframkom-

plexe **6a,b**, **7a,b** ersetzt, die sich nur unterhalb  $-10^{\circ}\text{C}$  in polaren organischen Solventien unzerstört lösen [Gl. (3) und (4)]. Im trockenen Zustand lassen sich die Molybdänverbindungen **6a**, **7a** unterhalb  $-30^{\circ}\text{C}$  einige Tage aufbewahren, während die Wolframkomplexe **6b**, **7b** bei Raumtemperatur wochenlang ohne Veränderung lagerfähig sind. Der gewünschte „Auf- und Zuklappmechanismus“ der P,O-Liganden **2**, **3** resultiert aus dem reversiblen Charakter der Umsetzungen **6a,b**, **7a,b**  $\rightleftharpoons$  **4a,b**, **5a,b** [Gl. (3) und (4)]. Leitet man bei  $-20^{\circ}\text{C}$  Kohlenmonoxid durch eine THF-Lösung von **6a,b**, **7a,b**, so erfolgt unter Bruch des labilen M–O-Kontakts sofort Rückbildung zu **4a,b**, **5a,b**.



Einen weiteren Hinweis für den genannten Mechanismus liefern  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Isomerisierung von *trans*-**8a** zu *cis*-**8a**, welche über die Stufe von **6a** verläuft [Gl. (5)]. Blaßgelbes *trans*-**8a** erhält man in guten Ausbeuten aus  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$  (**2**) in Methylcyclohexan [Gl. (5)]. Beim Bestrahlen jeweils einer gesättigten und verdünnten Lösung von *trans*-**8a** in THF beobachtet man  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch zwar die Bildung der gleichen Reaktionsprodukte, jedoch entstehen diese in unterschiedlichen Konzentrationen. Während im ersten Fall neben nicht umgesetztem *trans*-**8a** wenig **2** und **6a** in gleichen Mengen sowie als Hauptprodukt *cis*-**8a** vorliegen, treten im zweiten Fall neben *trans*-**8a** im wesentlichen nur **2** und **6a** auf, während *cis*-**8a** nur in Spuren vorhanden ist. Diese Produktverteilung ändert sich in Abhängigkeit von der Zeit dahingehend, daß die Konzentration von *cis*-**8a** zuungunsten von **2** und **6a** zunimmt. Diese Ergebnisse lassen sich so interpretieren, daß durch die Photolyse von *trans*-**8a** zunächst ein Ligand **2** in *trans*-Position abgelöst und die entsprechende Lücke durch den Sauerstoff eines über eine  $\text{CH}_2$ -Brücke an den Phosphor gebundenen THF-Moleküls geschlossen wird. Anschließend greift in Lösung befindliches **2** den Chelatkomplex **6a** in *cis*-Position unter Abreaktion zu *cis*-**8a** an. Zur Prüfung der Identität wurde *cis*-**8a** auf unabhängigem Wege

aus *nor*-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>Mo(CO)<sub>4</sub><sup>15</sup> und zwei mol **2** in Ether bei -20°C dargestellt. Der stereospezifische Verlauf zu *cis*-**8a**<sup>16</sup> legt in Übereinstimmung mit den Isomerisierungsversuchen die Vermutung nahe, daß **2** unter Verdrängung des Norbornadiens zunächst zweizählig fungiert<sup>17</sup>, überschüssiger, sich in Lösung befindlicher Ligand **2** öffnet jedoch die Mo-O-Bindung unter Abreaktion zu *cis*-**8a**.



Die sehr labile W-O-Bindung läßt sich auch unter Bildung von **9b**, **10b** [Gl. (6)] durch Einwirkung von P(OMe)<sub>3</sub> auf **6b**, **7b** bei -20°C in THF lösen.

Durch den schrittweisen, photochemisch eingeleiteten Ersatz von CO durch Phosphor und Sauerstoff wird die maximale Koordinationsfähigkeit des dreizähligen Liganden **3** nicht erreicht. Die  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften des Sauerstoffs erhöhen in **7a,b** die Elektronendichte am Metall unter Verstärkung der M-CO-Rückbindung<sup>3</sup>, erkennbar an der langwelligen Verschiebung der CO-Valenzschwingungsfrequenzen (vgl. Tab. 1). Die Entfernung eines dritten CO-Moleküls könnte somit nur durch drastischere Reaktionsbedingungen<sup>18</sup> gelingen, die jedoch einen Bruch der schwächeren M-O-Bindung zur Folge hätte. Die kinetische Labilität der Metall-Sauerstoff-Bindung beruht auf der Unverträglichkeit des „weichen“ Zentralatoms mit dem „harten“ THF-Sauerstoff<sup>13</sup>. Die volle Entfaltung der Dreizähligkeit in **3** dürfte also nur mit „härteren“ Koordinationszentren, d.h. bei Metallen in höheren Oxidationsstufen möglich sein.

Die monomere Zusammensetzung der Komplexe **4**–**10** ist durch das Auftreten je eines Molekülpeaks in den Felddesorptions-Massenspektren belegt.

In den IR-Spektren von **4a,b**, **5a,b** beobachtet man im 5 $\mu$ -Bereich die bekannte Topologie der CO-Absorptionen von oktaedrisch konfigurierten Pentacarbonylmetall-Komplexen. Die durch den zwei- bzw. dreizähligen Liganden **2**, **3** hervorgerufene Symmetrierniedrigung bewirkt bei **4a,b** das Auftreten der eigentlich IR-verbotenen B<sub>1</sub>-Schwingung und im Falle von **5a,b** die Aufspaltung der Bande der E-Schwingung (vgl. Tab. 1)<sup>19</sup>. Bei der Aufnahme der IR-Spektren der Chelatkomplexe **6a,b**, **7a,b** in Lösung ist zu beachten, daß die Polarität der M-O-Bindung polare Solventien erfordert, diese aber durch Konkurrenz mit den Liganden zu einer Öffnung der M-O-Bindung und gleichzeitig durch ihre Polarität zu einer

Linienverbreiterung der CO-Absorptionen führen<sup>20</sup>). Als Kompromiß hat sich THF erwiesen, allerdings treten in sämtlichen Spektren wegen der geringeren Auflösung jeweils nur drei gegenüber **4a,b**, **5a,b** langwellig verschobene Banden auf<sup>21</sup>). Außerdem zersetzen sich **6a,b** und **7a,b** schon nach wenigen Minuten, wobei unter anderem Pentacarbonylmethyl-Spezies auftreten. Infolge von pseudo- $D_{4h}$ -Symmetrie weist das IR-Spektrum von *trans*-**8a** nur eine CO-Bande auf<sup>22</sup>).

Der Sauerstoff in den THF-Ringen gibt sich in den IR-Spektren der Komplexe **4–8** sehr deutlich in Form einer Absorption der antisymmetrischen  $C_2O$ -Schwingung zu erkennen. Ohne Metall-Sauerstoff-Kontakt erscheint diese zwischen 1060 und 1045  $cm^{-1}$ . Bei den Komplexen mit M–O-Wechselwirkung wird sie um bis zu 40  $cm^{-1}$  langwellig verschoben<sup>23</sup>). Hieraus läßt sich entnehmen, daß in **7a,b** der  $P_2O$ -Ligand **3** nur zweizählig fungiert, da jeweils *eine* Bande in den genannten Bereichen auftritt (vgl. Tab. 1).

Tab. 1.  $C\equiv O$ - und antisymmetrische  $C_2O$ -Valenzschwingungen ( $cm^{-1}$ ) in den IR-Spektren von **2–10**

	$\nu(C\equiv O)$				$\nu_{as}(C_2O)^c)$
<b>2</b> <sup>2)</sup>					1060 st
<b>4a</b> <sup>2)</sup>	2074 sst	1995 m	1959 sst	1951 sst <sup>a)</sup>	1045 st
<b>6a</b>	2022 m	1906 sst	1858 st <sup>b)</sup>		1022 m
<i>trans</i> - <b>8a</b>		1900 sst <sup>b)</sup>			1047 m
<i>cis</i> - <b>8a</b>	2022 m	1923 sch	1916 sst	1886 sch <sup>b)</sup>	1050 m
<b>4b</b>	2073 st	1987 ss	1952 sst	1945 sst <sup>a)</sup>	1045 m
<b>6b</b>	2016 m	1897 sst	1854 st <sup>b)</sup>		1023 m
<b>9b</b>	2028 m	1939 st	1915 sst	1908 sst <sup>a)</sup>	
<b>3</b> <sup>2)</sup>					1060 st 1045 sch
<b>5a</b>	2072 m	1957 sst	1950 sst	1943 sst <sup>a)</sup>	1056 m 1045 m
<b>7a</b>	2020 m	1905 sst	1856 st <sup>b)</sup>		1047 ss 1022 ss
<b>5b</b>	2071 m	1950 sst	1946 sst	1935 sst <sup>a)</sup>	1057 m 1050 m
<b>7b</b>	2014 m	1891 sst	1853 st <sup>b)</sup>		1050 ss 1020 s-m
<b>10b</b>	2027 st	1932 st	1917 sst	1903 sst <sup>a)</sup>	

a) In n-Hexan. — b) In THF ausgeblendet. — c) Fest KBr.

Im Vergleich zu **4a,b**, **5a,b** sind die Signale in den  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren der Chelatkomplexe **6a,b**, **7a,b** typischerweise nach tiefem Feld verschoben. Der Ringbeitrag  $\Delta_R$  variiert zwischen  $\delta = 16.2$  und  $39.7$  und bestätigt damit das Vorliegen von fünfgliedrigen  $M-P-C-C-O$ -Heterocyclen<sup>24</sup>). Das chirale C-Atom in den Tetrahydrofurylingen von **5a,b**, **7a,b** und **10b** erzeugt Diastereomere, die sich in der unterschiedlichen Zahl von  $^{13}C\{^1H\}$ - und  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Absorptionen äußern. Diese asymmetrischen C-Atome und die Prochiralität des Phosphors bedingen zwei *meso*-Formen und ein Enantiomerenpaar für **5a,b**, die zu drei  $^{31}P$ -Resonanzen verschiedener Intensität führen, während man in den Spektren von **4a,b**, **6a,b** jeweils nur ein scharfes Singulett beobachtet. Das Auftreten von vier anstelle der zu erwartenden acht  $^{31}P$ -Signale unterschiedlicher Intensität in den Spektren von **7a,b** deutet auf einen stereospezifischen Verlauf der Reaktion gemäß Gl. (4) hin. Modellstudien zeigen, daß die Konfiguration des chiralen C-Atoms des jeweiligen komplexge-

bundenen THF-Ringes verantwortlich ist für das entstehende Isomere von **7a,b**. Besitzt dieses C-Atom *S*- bzw. *R*-Konfiguration, so nimmt aus Gründen der Ringspannung der Sauerstoff die gleiche Konfiguration ein<sup>25</sup>. Diese Überlegungen gelten sinngemäß auch für die Bildung von **6a,b** [Gl. (3)]. Im Gegensatz zu *cis*-**8a** sind im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von *trans*-**8a** keine Diastereomeren erkennbar. Die geringe Wechselwirkung der einzelnen P-Atome in **9b**, **10b** bestätigt die *cis*-Anordnung der Liganden<sup>22</sup>. Die Größe der  $^1J_{\text{WP}}$ -Kopplungskonstanten von **4b–10b**, welche sich über die  $^{183}\text{W}$ -Satelliten bestimmen lassen, sind charakteristisch für den jeweiligen Komplextyp<sup>24</sup>.

Infolge von Diastereomeren erscheinen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **3**, **5a,b**, **7a,b**, *trans*-**8a**, *cis*-**8a**, **9b** und **10b** zwischen  $\delta = 0.6$  und  $4.3$  komplizierte, von den Protonen der Tetrahydrofurfuryl-Reste herrührende Multipllettstrukturen. Zur besseren Auflösung des Liniennusters wurden **4a,b**, **6a,b** Hochfeldmessungen unterzogen (vgl. Abb. 1). Die Zuordnung der einzelnen Protonen gelingt schließlich am Beispiel von **6b** und **4b** durch Aufnahme

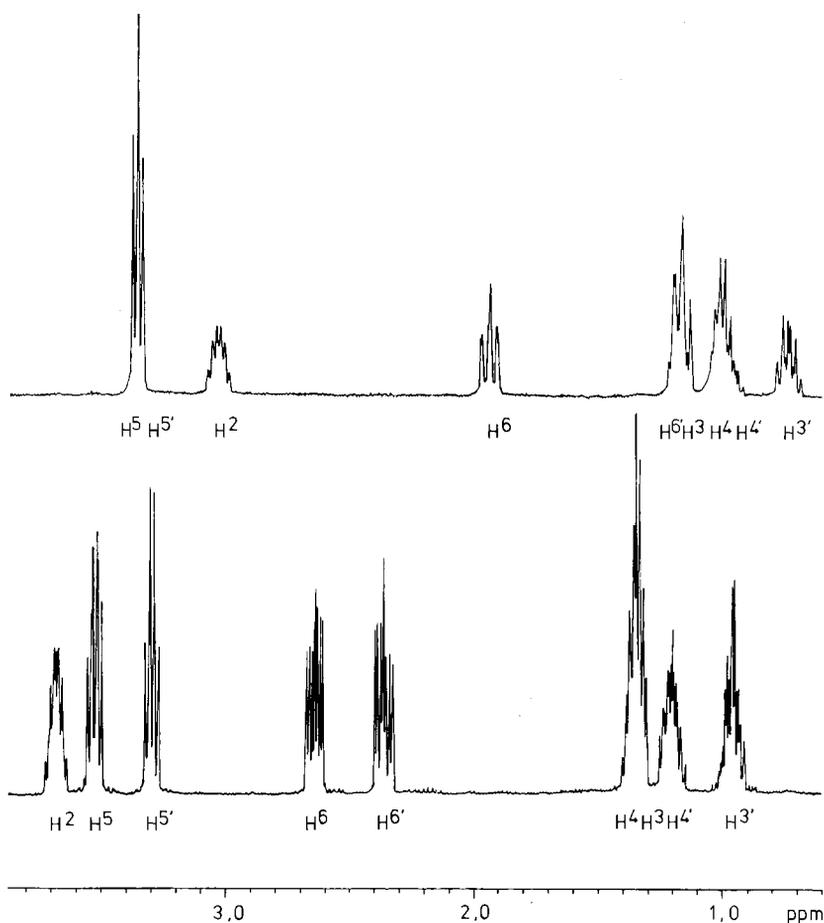


Abb. 1. Ausschnitt (Tetrahydrofurfuryl-Bereich) aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **4b** (unten) und **6b** (oben) bei 400 MHz

eines zweidimensionalen  $^1\text{H}$ -Verschiebungs- sowie  $\delta(^{13}\text{C})/\delta(^1\text{H})$ -Korrelations-Experimenten. In den Spektren von **4a,b** erfahren die Protonen gegenüber **2** nur geringe Hochfeldverschiebung, die beim Übergang zu den Chelatkomplexen **6a,b** stark zunimmt und für einzelne Protonen die Größenordnung erreicht, wie man sie in olefinischen Metall- $\pi$ -Komplexen findet (vgl. Tab. 2 und Abb. 1)<sup>26)</sup>. Auf das Tetrahydrofurfuryl-Gerüst in **6a,b** wirken zwei gegenläufige Effekte ein. Infolge des durch den M—O-Kontakt hervorgerufenen Elektromagnetischen Defizits übt der Ring-Sauerstoff auf seine Umgebung ( $\text{H}^5$ ,  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^5$ ) eine starke Entschirmung, das benachbarte ( $\text{OC})_2\text{M}$ -Fragment dagegen eine Abschirmung ( $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3\text{H}^3'$ ,  $\text{H}^4\text{H}^4'$ ,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^6\text{H}^6'$ ,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^6$ ) aus<sup>27)</sup>. Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen der diastereotopen Protonen geschieht willkürlich.

Tab. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von **2**, **4a,b** und **6a,b**

Verb.	$\delta$ (ppm)	$\underline{J}$ (Hz)	Verb.	$\delta$ (ppm)	$\underline{J}$ (Hz)	
	1.15–1.93 (m)	$\text{H}^{4,4'}, \text{H}^{3,3'}$				
	2.18	$\text{H}^6$				
	2.57	$\text{H}^6$	$^2J_{\text{H}^6\text{H}^6'} = 13.5^{\text{a}}$			
			$^3J_{\text{H}^6\text{H}^2} = 7.9^{\text{a}}$			
			$^2J_{\text{PH}^6} = 1.1^{\text{a}}$			
			$^3J_{\text{H}^6\text{H}^2} = 5.4^{\text{a}}$			
			$^2J_{\text{PH}^6'} = 0^{\text{a}}$			
	<b>2</b> <sup>2)</sup>	3.26–4.17 (m)	$\text{H}^2\text{H}^5\text{H}^5'$			
	<b>4a</b> <sup>b)</sup>	0.81–1.00 (m)	$\text{H}^{3'}$	<b>4b</b> <sup>b)</sup>	0.90–1.04 (m)	$\text{H}^{3'}$
		1.10–1.25 (m)	$\text{H}^{4'}$		1.13–1.27 (m)	$\text{H}^{4'}$
	1.26–1.41 (m)	$\text{H}^{3,4}$		1.28–1.44 (m)	$\text{H}^{3,4}$	
	2.14–2.28 (m)	$\text{H}^{6'}$		2.38	$\text{H}^{6'}$	
	2.49–2.56 (m)	$\text{H}^6$		2.66	$\text{H}^6$	
	3.22–3.32 (m)	$\text{H}^5\text{H}^5'$		3.24–3.36 (m)	$\text{H}^5\text{H}^5'$	
	3.48–3.59 (m)			3.49–3.60 (m)		
	3.62–3.78 (m)	$\text{H}^2$		3.62–3.74 (m)	$\text{H}^2$	
<b>6a</b> <sup>b)</sup>	0.68–0.79 (m)	$\text{H}^{3'}$	<b>6b</b> <sup>b)</sup>	0.66–0.82 (m)	$\text{H}^{3'}$	
	0.92–1.11 (m)	$\text{H}^{4,4'}$		0.87–1.09 (m)	$\text{H}^{4,4'}$	
	1.12–1.28 (m)	$\text{H}^{3,6'}$		1.10–1.29 (m)	$\text{H}^{3,6'}$	
	2.09 (ddd)	$\text{H}^6$		1.94 (ddd)	$\text{H}^6$	
	2.97–3.09 (m)	$\text{H}^2$		3.29–3.11 (m)	$\text{H}^2$	
	3.18–3.31 (m)	$\text{H}^5\text{H}^5'$		3.12–3.43 (m)	$\text{H}^5\text{H}^5'$	

<sup>a)</sup> Berechnet. — <sup>b)</sup> Meßfrequenz 400 MHz.

Im Alkylbereich weist das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** vier auf die Atome  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^6$  zurückzuführende Resonanzen auf, wobei diejenigen von  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^6$  und die Absorption des nicht im Alkylbereich liegenden  $\text{C}^2$ -Atoms durch  $^{31}\text{P}$ -Wechselwirkung in Dubletts aufgespalten sind. Die Komplexierung von **2** mit **1a,b** zu **4a,b** bewirkt eine Zu- bzw. erhebliche Abnahme der Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{PC}^6}$  bzw.  $^2J_{\text{PC}^2}$  (vgl. Tab. 3)<sup>28,29)</sup>. In den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Chelatkomplexe **6a,b** beobachtet man bezüglich der Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -

Signale von C<sup>2</sup> und C<sup>5</sup> den inversen, bei allen übrigen C-Atomen dagegen einen gleichsinnigen Effekt im Vergleich zu den an sie gebundenen Protonen (vgl. Diskussion der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren)<sup>29</sup>. Die durch den Ringschluß in **6a, b** erzwungene *cis*-Anordnung der M–P- und C<sup>6</sup>–C<sup>2</sup>-Bindungen hat die Zunahme der P–C<sup>2</sup>-Wechselwirkungskonstante zur Folge. Die geringe Kopplung in **4a, b** spricht dagegen für *trans*-Position<sup>30,31</sup>.

In den <sup>13</sup>C-Spektren von **3** und **5b** führen die THF-Ringatome C<sup>5</sup> [**3**] und C<sup>4</sup> [**5b**] zu Singulets, alle anderen C-Atome von **3** und **5a, b** liefern infolge der beiden diastereotopen Tetrahydrofurfuryl-Substituenten<sup>32</sup> des Enantiomerenpaares vier, oder durch Kopplung mit <sup>31</sup>P acht, nicht mehr einzelnen Diastereomeren zuzuordnende Resonanzen. Zur Unterscheidung zwischen metallkoordiniertem und nicht komplexiertem Tetrahydrofurfuryl-Rest wurden aus Ether erhaltene Einkristalle eines Diastereomerenpaares von **7b** <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopisch und röntgenographisch untersucht. Demnach verhalten sich die chemischen Verschiebungen der einzelnen C-Atome wie diejenigen von **4a, b** bzw. **6a, b** (vgl. Tab. 3). Die Kristallstrukturbestimmung bestätigt den sich aus den spektroskopischen Daten ergebenden Aufbau. Eine endgültige Verfeinerung der Struktur ist jedoch wegen Fehlordnung nicht möglich<sup>33</sup>.

Tab. 3. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten von **2, 3, 4a, b, 5b, 6a, b** und **7b** der Tetrahydrofurfuryl-C-Atome in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (δ [ppm], in Klammern *J* [Hz])

	c <sup>2</sup> ( <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> )	c <sup>3</sup> ( <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> )	c <sup>4</sup>	c <sup>5</sup>	c <sup>6</sup> ( <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> )
<b>2</b>	77.29 (d, 18.8)	32.85 (d, 7.1)	26.07 (s)	67.67 (s)	36.04 (d, 14.9)
<b>4a</b>	75.33 (d, 1.8)	33.60 (d, 7.3)	25.51 (s)	67.59 (s)	39.04 (d, 20.1)
<b>6a</b>	83.86 (d, 6.7)	31.48 (d, 11.0)	25.69 (s)	77.28 (s)	32.54 (d, 16.5)
<b>4b</b>	75.38 (d, 0.9)	33.61 (d, 7.0)	25.52 (s)	67.67 (s)	39.93 (d, 24.7)
<b>6b</b>	86.33 (d, 6.5)	31.02 (d, 10.4)	25.96 (s)	79.18 (s)	32.85 (d, 20.1)
<b>3</b>	77.1–78.1 (m)	32.0–33.5 (m)	25.9–26.2 (m)	67.56 (s)	36.0–37.5 (m)
<b>5b</b>	75.7–76.8 (m)	33.2–34.3 (m)	25.40 (s)	67.5–68.0 (m)	36.6–38.7 (m)
<b>7b</b> <sup>a)</sup>	77.02 (d, 3.9) <sup>b)</sup>	33.08 (d, 8.4) <sup>b)</sup>	26.00 (s) <sup>b)</sup>	67.70 (s) <sup>b)</sup>	39.41 (d, 24.7) <sup>b)</sup>
	86.11 (d, 5.9) <sup>c)</sup>	30.86 (d, 11.0) <sup>c)</sup>	25.55 (s) <sup>c)</sup>	79.05 (s) <sup>c)</sup>	31.69 (d, 18.8) <sup>c)</sup>

a) Einkristalle. — b) Nichtkomplexierter Anteil. — c) Komplexierter Anteil.

## Hochdruckversuche

Im Anschluß an die Untersuchungen über das komplexchemische Verhalten der Liganden **2** und **3** wurde auch ihr Einfluß auf Selektivität und Umsatz der Methanolhomologisierung geprüft. Die Versuche wurden unter relativ milden Bedingungen zwischen 200 und 300 bar Anfangsdruck, 180 °C und einer Reaktionszeit von jeweils 2 Stunden durchgeführt. Als Katalysatormetall fand Cobalt in Form seines Acetats, als Aktivator I<sub>2</sub> Verwendung. Für die „in situ“-Hydrierung des gebildeten Acetaldehyds zu Ethanol diente RuCl<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O<sup>34</sup>.

Aus den Versuchen 1–9 (vgl. Tab. 4) ergibt sich die Abhängigkeit des Umsatzes und der Ethanolselektivität vom Synthesegasverhältnis bei jeweils gleicher Katalysatorzusammensetzung. Als Hauptprodukte werden dabei entweder Ethanol oder Methylacetat gebildet, letzteres vor allem bei steigendem CO-Gehalt<sup>10</sup>) mit

einem Umsatz von über 70%. Es ist bekannt<sup>10,35)</sup>, daß unter den gegebenen Bedingungen Methylacetat auf zwei Wegen entstehen kann. Aus dem Katalysator-komplex wird  $\text{CH}_3\text{C(O)I}$  reduktiv eliminiert<sup>13,35)</sup>, das nachfolgend mit MeOH zu  $\text{MeC(O)OME}$  und HI reagiert. Methanol kann aber auch direkt mit dem Acyl-komplex unter Ausbildung einer Hydridspezies zu  $\text{MeC(O)OME}$  abreagieren<sup>6,10)</sup>. Der geringe  $\text{H}_2$ -Partialdruck reicht nicht aus, um Acetaldehyd zu Ethanol zu hydrieren<sup>36)</sup>, weshalb dieser zu Acetalen weiterreagiert. In der Gasphase lassen sich IR-spektroskopisch größere Mengen  $\text{CO}_2$  nachweisen. Der höhere CO-Anteil verschiebt das Wassergasgleichgewicht im Sinne der Bildung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$ , da bei der Homologisierung auch Wasser entsteht<sup>3)</sup>. Erhöht man den  $\text{H}_2$ -Partialdruck, so nimmt die Ethanolselektivität zuungunsten von Methylacetat und den Acetalen erheblich zu, bei gleichzeitig verminderten Umsätzen. In der Gasphase beobachtet man IR-spektroskopisch außerdem das Auftreten von Dimethylether<sup>37)</sup>. Der erhöhte  $\text{H}_2$ -Partialdruck begünstigt die Generierung von Iodwasserstoff, der seinerseits die Bildung von Dimethylether katalysiert. Mit Ethanolselektivitäten von 40 bzw. 54% und Umsätzen von 37 bzw. 31% zeigen

Tab. 4. Umsatz und Selektivitäten der Methanolhomologisierung in Abhängigkeit vom Synthesegasverhältnis (Ligand 2,  $T = 180^\circ\text{C}$ , Anfangsdruck bei Raumtemperatur 200 bar)<sup>a)</sup>

Nr.	Umsatz	EtOH	Selektivitäten (%)		PrOH	$\text{H}_2:\text{CO}$
			MeOAc	EtOAc		
1	72.0	1.0	55.1	0.4	—	1.0:5.0
2	72.7	1.5	54.4	0.4	—	1.0:4.0
3	74.1	2.1	46.3	1.1	—	1.0:3.0
4	67.0	4.5	35.7	1.6	—	1.0:2.0
5	56.8	14.3	13.6	1.7	0.2	1.0:1.0
6	37.1	39.9	8.8	1.3	0.6	1.5:1.0
7	30.4	53.5	6.8	0.9	0.9	2.0:1.0
8	25.9	48.8	5.2	0.5	0.6	2.5:1.0
9	23.4	48.2	9.0	0.4	0.5	3.0:1.0

<sup>a)</sup> Molare Verhältnisse  $\text{MeOH}:\text{Co}:\text{I}:\text{L}:\text{Ru} = 400:1:2:2:0.1$ .

Selektivität  $i = \text{Ausbeute}/\text{Umsatz zu Produkt } i =$

$$\frac{\text{mol Methanol, umgesetzt zu Produkt } i}{\text{mol Methanol, insgesamt umgesetzt}} \times 100$$

Tab. 5. Umsatz und Selektivitäten der Methanolhomologisierung in Abhängigkeit vom Druck (Ligand 2,  $T = 180^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO} = 1.5:1.0$ )<sup>a)</sup>

Nr.	Umsatz	EtOH	Selektivitäten (%)		PrOH	Druck
			MeOAc	EtOAc		
6	37.1	39.9	8.8	1.3	0.6	200
10	48.7	40.1	8.2	1.6	0.8	250
11	47.7	47.2	9.1	1.8	1.0	275
12	51.5	50.8	8.1	2.4	1.3	300

<sup>a)</sup> Molare Verhältnisse  $\text{MeOH}:\text{Co}:\text{I}:\text{L}:\text{Ru} = 400:1:2:2:0.1$ .

die Versuche 6 und 7 bei einem  $H_2:CO$ -Verhältnis von 1.5:1 bzw. 2:1 den günstigsten Kompromiß zwischen Umsatz und Selektivität.

Mit den oben angegebenen Synthesegasgemischen und dem Liganden **2** wurde unter sonst gleichen Versuchsbedingungen auch die Druckabhängigkeit der Methanolhomologisierung geprüft. Übereinstimmend mit früheren Ergebnissen<sup>10,34,37)</sup> findet man eine deutliche Zunahme des Umsatzes bei Drucksteigerung um 100 bar, jedoch nur einen geringen Anstieg der Ethanolselektivität (vgl. Tab. 5 und 6).

Tab. 6. Umsatz und Selektivitäten der Methanolhomologisierung in Abhängigkeit vom Druck (Ligand **2**,  $T = 180^\circ C$ ,  $H_2:CO = 2:1$ )<sup>a)</sup>

Nr.	Umsatz	EtOH	Selektivitäten (%)		PrOH	Druck
			MeOAc	EtOAc		
7	30.4	53.5	6.8	0.9	0.9	200
13	35.5	51.8	5.5	0.9	0.9	250
14	39.3	49.3	5.4	1.0	1.0	275
15	43.2	47.9	4.7	0.9	1.0	300

<sup>a)</sup> Molare Verhältnisse MeOH:Co:I:L:Ru = 400:1:2:2:0.1.

Setzt man Methanol sowie das Katalysator- und Synthesegasgemisch (1.5:1) bei  $180^\circ C$  einem Anfangsdruck von 100 bar aus, kühlt nach 2 Stunden Reaktionszeit auf Raumtemperatur ab und wiederholt den gleichen Prozeß dreimal hintereinander, so ergibt sich ein gaschromatographisch ermittelter Umsatz von über 51% bei einer Ethanolselektivität von mehr als 46%. Die Versuchsreihe zeigt, daß der Katalysator mehrere Zyklen unbeschadet übersteht, so daß sich dadurch Umsatz und Selektivität noch weiter steigern lassen.

Bei Verwendung des dreizähligen Liganden **3** wurden durchweg schlechtere Ergebnisse erzielt. Dies wird in erster Linie auf die geringere thermische und kinetische Stabilität von **3** zurückgeführt (vgl. Tab. 7).

Tab. 7. Umsatz und Selektivitäten der Methanolhomologisierung in Abhängigkeit vom Synthesegasverhältnis und Druck (Ligand **3**,  $T = 180^\circ C$ )<sup>a)</sup>

Nr.	Umsatz	EtOH	Selektivitäten (%)		PrOH	$H_2:CO$	Druck
			MeOAc	EtOAc			
1	56.8	6.6	14.5	0.5	—	1.0:1.0	200
2	43.5	20.0	7.2	0.8	0.2	1.2:1.0	200
3	44.3	25.9	8.8	0.8	0.2	1.2:1.0	250
4	52.5	37.4	8.4	1.8	0.6	1.2:1.0	300

<sup>a)</sup> Molare Verhältnisse MeOH:Co:I:L:Ru = 400:1:2:2:0.1.

Die bei den Hochdruckversuchen mit den Liganden **2** und **3** erzielten Ergebnisse lassen sich mit den in der Literatur beschriebenen Versuchen nicht ohne weiteres vergleichen, da neben verschiedenen Definitionen der Selektivität auch die Reaktionsbedingungen uneinheitlich sind. Die in dieser Arbeit verwendeten milden

Bedingungen führen mit Umsätzen und Selektivitäten von über 50% zu guten Ergebnissen. Vergleicht man **2** mit Furfuryldiphenylphosphan und  $\text{PPh}_3$ <sup>1)</sup>, so stellt man bei geringer Selektivität erhöhten Umsatz, im zweiten Fall dagegen eine Verbesserung sowohl der Selektivität als auch des Umsatzes fest. Die hohe Basizität von **2** begünstigt die oxidative Addition von  $\text{CH}_3\text{I}$  und dadurch den Methanolumsatz<sup>38)</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie e. V.*, *Fonds der Chemischen Industrie*, und dem *Bundesminister für Forschung und Technologie (BMFT)* für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Der *Degussa* und der *Wacker-Chemie GmbH* sind wir für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Kohlenmonoxid wurde zur Absorption von  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  durch eine alkalische Pyrogallol-Lösung<sup>39)</sup>, zur Trocknung über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  und Molekularsieb geleitet. Alle Umsetzungen erfolgten in einer gereinigten Stickstoff- bzw. unter sorgfältig an einer Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel<sup>40)</sup> gereinigten Argonatmosphäre. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und  $\text{N}_2$ -gesättigt. THF und Diethylether wurden jeweils frisch über  $\text{LiAlH}_4$  destilliert.

Massenspektren: Varian MAT 711 A. — IR-Spektren: Beckman IR 12 und Perkin Elmer 598 IR-Spektrometer mit Datenstation 3600. —  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 und Bruker AC 80 (Meßfrequenzen: 80.00, 20.11 bzw. 32.39 und 80.13, 20.15 bzw. 32.44 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ $\text{D}_2\text{O}$  oder 1proz. Phosphorsäure/ $[\text{D}_6]$ Aceton);  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **4a,b**, **6a,b**: Bruker Cryospec WM 400. — Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1104 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin Elmer, Modell 4000. — Photoreaktionen: Hg-Hochdrucklampe 5Q 150 Original Hanau. — Hochdruckreaktionen: Anlage der Fa. Haage, Autoklav Typ 1220 mit 250 ml Volumen und mechanischer Rührereinrichtung. — GC-Untersuchungen: Fractovap 2400 T von Carlo Erba mit FID und Dünnfilm-Quarz-Kapillarsäule SP 1000, Länge 50 m; Integrator 3390 A der Fa. Hewlett Packard.

I. *Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Pentacarbonylphosphanmolybdän- und -wolfram-Komplexe 4b und 5a,b*: Eine Lösung von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  bzw.  $\text{W}(\text{CO})_6$  in 275 ml THF wird unter intensivem Rühren bei Raumtemp. 1.5 h mit einer Quecksilbertauchlampe bestrahlt. Danach tropft man in geringem Unterschub das entsprechende, in 20 ml THF gelöste Phosphan **2**, **3** zu, rührt weitere 14 h bei Raumtemp. und zieht anschließend das Solvens i. Vak. vollständig ab. Der farblose Rückstand wird in 100–200 ml *n*-Hexan aufgenommen und die Lösung mit Filterpapier-belegter Fritte (P4) filtriert. Aus dem Filtrat fallen **4b** und **5a,b** als farblose Kristalle an.

1. *Pentacarbonyl[diphenyl(tetrahydrofurfuryl)phosphan]wolfram (4b)*: Einwaage 1.5 g (4.3 mmol)  $\text{W}(\text{CO})_6$  und 1.1 g (4.1 mmol) **2**. Ausb. 1.5 g (62%). Schmp. 77°C. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.92\text{--}7.07$  (m; 6H, *m,p*-Ph), 7.22–7.49 (m; 4H, *o*-Ph). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 128.20\text{--}138.90$  (m; C-Ph). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF):  $\delta = 3.9$  [s ( $^{184}\text{W}$ ); d ( $^{183}\text{W}$ ),  $^1J_{\text{WP}} = 242.5$  Hz]. — MS (FD, 8 kV):  $m/z = 594$  ( $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{184}\text{W}$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{PW}$  (594.2) Ber. C 44.47 H 3.22 W 30.94 Gef. C 44.26 H 3.37 W 29.82

2. *Pentacarbonyl[phenylbis(tetrahydrofurfuryl)phosphan]molybdän (5a)*: Einwaage 2.2 g (8.3 mmol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und 1.5 g (5.4 mmol) **3**. Ausb. 0.9 g (32%). Zers.-P. 91°C. —  $^1\text{H}$ -NMR

(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.10–2.99 (m; 12H), 3.42–4.59 (m; 6H, PCH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O), 7.22–7.79 (m; 5H, Ph). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 25.20–25.70 (m; C<sup>4</sup>), 33.40–34.35 (m; C<sup>3</sup>), 34.90–38.65 (m; C<sup>6</sup>), 67.50–67.95 (m; C<sup>5</sup>), 75.45–76.76 (m; C<sup>2</sup>), 128.21–138.10 (m; C-Ph). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF):  $\delta$  = 11.9 (s), 13.4 (s), 14.6 (s). – MS (FD, 8 kV):  $m/z$  = 516 (M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>98</sup>Mo).

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>MoO<sub>7</sub>P (514.3) Ber. C 49.04 H 4.51 Mo 18.65 Gef. C 49.17 H 4.65 Mo 17.93

3. *Pentacarbonyl[phenylbis(tetrahydrofurfuryl)phosphan]wolfram (5b)*: Einwaage 2.0 g (5.7 mmol) W(CO)<sub>6</sub> und 1.5 g (5.4 mmol) **3**. Ausb. 2.1 g (65%). Schmp. 82°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.05–3.16 (m; 12H), 3.30–4.48 (m; 6H, PCH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O), 7.14–0.85 (m; 5H, Ph). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 128.20–138.10 (m; C-Ph). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF, –30°C):  $\delta$  = –4.7 (s; d, <sup>1</sup>J<sub>WP</sub> = 233.4 Hz), –6.6 (s; d, <sup>1</sup>J<sub>WP</sub> = 234.4 Hz), –9.5 (s; d, <sup>1</sup>J<sub>WP</sub> = 232.0 Hz). – MS (FD, 8 kV):  $m/z$  = 601 (M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>184</sup>W).

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>PW (602.2) Ber. C 41.88 H 3.85 W 30.53 Gef. C 42.08 H 4.02 W 29.20

II. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Chelatkomplexe 6a, b, 7a, b*: Eine Lösung von **4a, b** bzw. **5a, b** in 125 ml Diethylether wird bei –30°C unter intensivem Rühren 1 h mit einer Quecksilbertauchlampe bestrahlt. Der sich bildende Niederschlag wird abfiltriert (P4), mit *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Im Fall von **6a, 7a** wird aus THF/*n*-Hexan umkristallisiert.

1. *Tetracarbonyl[diphenyl(tetrahydrofurfuryl)phosphan-P,O]molybdän (6a)*: Einwaage 1.2 g (2.4 mmol) **4a**. Ausb. 0.4 g (35%). Zers.-P. 104°C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 6.92–7.08 (m; 6H, *m,p*-Ph), 7.51–7.70 (m; 4H, *o*-Ph). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 128.30–136.90 (m; C-Ph). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF, –30°C):  $\delta$  = 38.3 (s). – MS (FD, 8 kV):  $m/z$  = 480 (M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>98</sup>Mo).

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>MoO<sub>5</sub>P (478.3) Ber. C 52.74 H 4.00 Mo 20.06 Gef. C 52.87 H 4.07 Mo 19.43

2. *Tetracarbonyl[diphenyl(tetrahydrofurfuryl)phosphan-P,O]wolfram (6b)*: Einwaage 1.1 g (1.9 mmol) **4b**. Ausb. 0.6 g (57%). Zers.-P. 142°C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 6.92–7.08 (m; 6H, *m,p*-Ph), 7.47–7.72 (m; 4H, *o*-Ph). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 128.20–136.60 (m; C-Ph). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF, –30°C):  $\delta$  = 35.8 (s; d, <sup>1</sup>J<sub>WP</sub> = 252.5 Hz). – MS (FD, 8 kV):  $m/z$  = 566 (M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>184</sup>W).

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>PW (566.2) Ber. C 44.55 H 3.38 W 32.47 Gef. C 44.99 H 3.48 W 31.92

3. *Tetracarbonyl[phenylbis(tetrahydrofurfuryl)phosphan-P,O]molybdän (7a)*: Einwaage 1.3 g (2.5 mmol) **5a**. Ausb. 0.2 g (16%). Zers.-P. 88°C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.60–2.91 (m; 12H), 3.05–4.42 (m; 6H, PCH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O), 6.81–8.20 (m; 5H, Ph). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF, –30°C):  $\delta$  = 31.3 (s), 32.1 (s), 33.0 (s), 33.4 (s). – MS (FD, 8 kV):  $m/z$  = 488 (M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>98</sup>Mo).

C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>MoO<sub>6</sub>P (486.3) Ber. C 49.40 H 4.77 Mo 19.73 Gef. C 49.41 H 4.61 Mo 19.02

4. *Tetracarbonyl[phenylbis(tetrahydrofurfuryl)phosphan-P,O]wolfram (7b)*: Einwaage 1.0 g (1.7 mmol) **5b**. Ausb. 0.7 g (73%). Zers.-P. 119°C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.58–4.59 (m; 18H, PCH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O), 6.80–8.15 (m; 5H, Ph). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 128.10–139.20 (m; C-Ph). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF, –30°C):  $\delta$  = 27.8 (s; d, <sup>1</sup>J<sub>WP</sub> = 245.6 Hz), 28.0 (s; d, <sup>1</sup>J<sub>WP</sub> = 245.6 Hz), 29.1 (s; d, <sup>1</sup>J<sub>WP</sub> = 243.2 Hz), 30.0 (s; d, <sup>1</sup>J<sub>WP</sub> = 245.5 Hz). – MS (FD, 8 kV):  $m/z$  = 574 (M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>184</sup>W).

C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>PW (574.2) Ber. C 41.83 H 4.04 W 32.02 Gef. C 41.72 H 3.98 W 31.19

III. *trans-Tetracarbonylbis[diphenyl(tetrahydrofurfuryl)phosphan]molybdän (trans-8a)*: Eine Lösung von 2.4 g (9.1 mmol) Mo(CO)<sub>6</sub> und 5.1 g (18.5 mmol) **2** in 250 ml Methylcy-

clohexan wird 21 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. filtriert (P4) man den gelben Niederschlag, wäscht zwei- bis dreimal mit 20–30 ml n-Pentan und trocknet i. Vak.; Ausb. 5.5 g (81%). Zers.-P. 173°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.70\text{--}1.77$  (m; 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.55–2.81 (m; 2H,  $\text{PCH}_2$ ), 2.92–3.73 (m; 6H,  $\text{PCH}_2\text{CHOCH}_2$ ), 4.05–4.50 (m; 2H,  $\text{CH}_2\text{CHOCH}_2$ ), 6.82–7.91 (m; 20H, Ph). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.86$  (s;  $\text{C}^4$ ), 32.08–32.43 (m;  $\text{C}^3$ ), 39.66–41.04 (m;  $\text{C}^6$ ), 66.95 (s;  $\text{C}^5$ ), 76.01–76.52 (m;  $\text{C}^2$ ), 127.28–141.52 (m; C-Ph). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF):  $\delta = 34.7$  (s). — MS (FD, 8 kV):  $m/z = 750$  ( $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{98}\text{Mo}$ ).

$\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{MoO}_6\text{P}_2$  (748.6) Ber. C 60.97 H 5.12 Mo 12.82 Gef. C 61.14 H 5.25 Mo 12.01

IV. *cis-Tetracarbonylbis[diphenyl(tetrahydrofurfuryl)phosphan]molybdän (cis-8a)*: Zu einer Lösung von 1.5 g (5.0 mmol) *nor-C*- $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_4$  in 100 ml Diethylether tropft man innerhalb 1 h bei  $-20^\circ\text{C}$  eine solche von 2.7 g (1.0 mmol) **2** in 30 ml Diethylether. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man noch 4 h, kühlt auf  $-35^\circ\text{C}$  ab, filtriert (P4) den farblosen Niederschlag, wäscht zwei bis dreimal mit 20–30 ml n-Pentan und trocknet den Rückstand i. Vak.; Ausb. 2.3 g (61%). Zers.-P. 143°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.49\text{--}1.60$  (m; 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.04–3.02 (m; 4H,  $\text{PCH}_2$ ), 3.10–4.11 (m; 6H,  $\text{CHOCH}_2$ ), 6.85–7.82 (m; 20H, Ph). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 25.70\text{--}25.80$  (m;  $\text{C}^4$ ), 32.95–33.20 (m;  $\text{C}^3$ ), 38.16–40.18 (m;  $\text{C}^6$ ), 67.12 (s;  $\text{C}^5$ ), 76.10–76.85 (m;  $\text{C}^2$ ), 128.80–138.50 (m; C-Ph). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 22.2$  (s), 22.4 (s). — MS (FD, 8 kV):  $m/z = 750$  ( $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{98}\text{Mo}$ ).

$\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{MoO}_6\text{P}_2$  (748.6) Ber. C 60.97 H 5.12 Mo 12.82 Gef. C 61.88 H 5.51 Mo 12.05

V. *Umsetzung von 6b, 7b mit P(OMe)<sub>3</sub>*: Zu einer auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 200 mg **6b**, **7b** in 50 ml THF tropft man innerhalb 1 h eine äquimolare Menge  $\text{P}(\text{OMe})_3$ , gelöst in 25 ml THF. Anschließend erwärmt man langsam auf Raumtemp., rührt noch weitere 14 h, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und trocknet den Rückstand i. Vak.

1. *cis-Tetracarbonyl[diphenyl(tetrahydrofurfuryl)phosphan](trimethylphosphit)wolfram (9b)*: Einwaage 0.2 g (0.35 mmol) **6b**. Ausb. 0.24 g (100%). Schmp.  $67^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.69\text{--}1.61$  (m; 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.28–2.78 (m; 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 2.92–3.72 (m; 3H,  $\text{PCH}_2\text{CHOCH}_2$ ), 3.25 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 11.2$  Hz; 9H,  $\text{POCH}_3$ ), 3.87–4.31 (m; 1H,  $\text{CH}_2\text{CHOCH}_2$ ), 6.91–7.88 (m; 10H, Ph). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 25.94$  (s;  $\text{C}^4$ ), 32.99 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 4.3$  Hz;  $\text{C}^3$ ), 40.06 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 22.0$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 1.8$  Hz;  $\text{C}^6$ ), 51.66 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4.3$  Hz;  $\text{POCH}_3$ ), 67.15 (s;  $\text{C}^5$ ), 76.52 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 2.5$  Hz;  $\text{C}^2$ ), 128.01–139.67 (m; C-Ph). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF):  $\delta = 5.2$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 30.5$  Hz; dd,  $^1J_{\text{WP}} = 230.5$  Hz), 140.7 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 30.5$  Hz; dd,  $^1J_{\text{WP}} = 379.5$  Hz). — MS (FD, 8 kV):  $m/z = 690$  ( $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{184}\text{W}$ ).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{P}_2\text{W}$  (690.3) Ber. C 41.76 H 4.09 W 26.63 Gef. C 41.91 H 4.24 W 25.91

2. *cis-Tetracarbonyl[phenylbis(tetrahydrofurfuryl)phosphan](trimethylphosphit)wolfram (10b)*: Einwaage 0.2 g (0.35 mmol) **7b**. Ausb. 0.24 g (100%). Schmp.  $72^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.03\text{--}4.63$  (m; 18H,  $\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ ), 3.27 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 11.2$  Hz;  $\text{POCH}_3$ ), 3.29 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 11.2$  Hz;  $\text{POCH}_3$ ), 6.92–7.87 (m; 5H, Ph). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 25.63$  (s;  $\text{C}^4$ ), 33.34–34.63 (m;  $\text{C}^3$ ), 36.70–39.01 (m;  $\text{C}^6$ ), 51.55 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 3.7$  Hz;  $\text{POCH}_3$ ), 67.00–68.23 (m;  $\text{C}^5$ ), 76.42–77.40 (m;  $\text{C}^2$ ), 128.20–133.00 (m; C-Ph). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF):  $\delta = -3.4$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 29.7$  Hz; dd,  $^1J_{\text{WP}} = 278.0$  Hz),  $-4.1$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 30.5$  Hz; dd,  $^1J_{\text{WP}} = 278.0$  Hz),  $-4.9$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 30.5$  Hz; dd,  $^1J_{\text{WP}} = 278.0$  Hz), 142.4 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 29.7$  Hz; dd,  $^1J_{\text{WP}} = 381.0$  Hz), 142.5 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 30.5$  Hz; dd,  $^1J_{\text{WP}} = 381.0$  Hz), 142.6 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 30.5$  Hz; dd,  $^1J_{\text{WP}} = 381.0$  Hz). — MS (FD, 8 kV):  $m/z = 698$  ( $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{184}\text{W}$ ).

$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_9\text{P}_2\text{W}$  (698.3) Ber. C 39.56 H 4.62 W 26.33 Gef. C 39.27 H 4.78 W 25.03

VI. *Umsetzung von 6a, b, 7a, b mit CO*: Eine auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung von 100 mg **6a, b, 7a, b** in 30 ml THF wird mit CO (1 h) gesättigt. Anschließend erwärmt man langsam auf Raumtemp. ohne Unterbrechung des CO-Stromes. Nach 16 h können **6a, b, 7a, b** IR-spektroskopisch nicht mehr beobachtet werden. Die IR- und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren stimmen mit denjenigen von **4a, b, 5a, b** überein.

VII. *Photochemische Umwandlung von trans-8a in cis-8a*: Eine gesättigte bzw. verdünnte (280 mg) Lösung von *trans-8a* in 125 ml THF wird bei  $-30^{\circ}\text{C}$  1.5 h mit einer Quecksilbertauchlampe bestrahlt. Nach jeweils 30 min wird eine Probe entnommen und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Die  $^{31}\text{P}$ -Daten stimmen mit *trans-8a*, **6a** bzw. *cis-8a* überein.

VIII. *Homologisierungsversuche von Methanol mit den Liganden 2, 3*: Mischungen aus 50.0 g (1561 mmol) Methanol, 0.97 g (3.90 mmol)  $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , 0.11 g (0.39 mmol)  $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , 0.99 g (7.80 mmol)  $\text{I}_2$  und der jeweils 7.80 mmol entsprechenden Menge Phosphan werden im Autoklaven 2 h bei  $180^{\circ}\text{C}$  einem Anfangsdruck von 200, 250, 275 bzw. 300 bar ausgesetzt (vgl. Tab. 4–7). Nach dem raschen Abkühlen und Abfiltrieren eines eventuell auftretenden Rückstandes wird das Produktgemisch gaschromatographisch untersucht.

Die Identifizierung der einzelnen Komponenten erfolgte nach einer GC-MS-Untersuchung an Hand der Retentionszeiten. Zur quantitativen Bestimmung diente Isobutanol als interner Standard. Der Methanolumsatz wurde aus der Menge an nicht umgesetztem Methanol, die Selektivitäten aus der Menge an verbrauchtem Methanol unter Berücksichtigung der Anzahl von Methylgruppen in den einzelnen Molekülen berechnet.

#### CAS-Registry-Nummern

**2**: 91533-65-2 / **3**: 91533-64-1 / **4a**: 91581-86-1 / **4b**: 102724-34-5 / **5a**: 102724-28-7 / **5b**: 102724-35-6 / **6a**: 102724-29-8 / **6b**: 102724-36-7 / **7a**: 102724-30-1 / **7b**: 102724-37-8 / *trans-8a*: 102724-31-2 / *cis-8a*: 102779-21-5 / **9b**: 102724-32-3 / **10b**: 102724-33-4 /  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ : 13939-06-5 /  $\text{W}(\text{CO})_6$ : 14040-11-0 / *nor-C}\_7\text{H}\_8\text{Mo}(\text{CO})\_4: 12146-37-1 /  $\text{MeOH}$ : 67-56-1 /  $\text{EtOH}$ : 64-17-5 /  $\text{MeOAc}$ : 79-20-9 /  $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ : 6147-53-1 /  $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ : 13815-94-6 /  $\text{I}_2$ : 7553-56-2 /  $\text{H}_2$ : 1333-74-0 /  $\text{CO}$ : 630-08-0 /  $\text{P}(\text{OMe})_3$ : 121-45-9*

- <sup>1)</sup> V. Mittel: E. Lindner, Ch. Scheytt und P. Wegner, J. Organomet. Chem., im Erscheinen.
- <sup>2)</sup> E. Lindner, H. Rauleder, Ch. Scheytt, H. A. Mayer, W. Hiller, R. Fawzi und P. Wegner, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 632 (1984).
- <sup>3)</sup> G. Braca und G. Sbrana, in Aspects of Homogeneous Catalysis (R. Ugo), S. 241, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, Lancaster 1984.
- <sup>4)</sup> D. L. King und J. H. Grate, Chemtech **15**, 244 (1985).
- <sup>5)</sup> I. Wender, Catal. Rev.-Sci. Eng. **26**, 303 (1984).
- <sup>6)</sup> M. Röper und H. Loevenich, in Catalysis in  $\text{C}_1$ -Chemistry (W. Keim), S. 105, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, Lancaster 1984.
- <sup>7)</sup> K. H. Keim, J. Korff, W. Keim und M. Röper, Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem. Brennst.-Chem. **35**, 297 (1984).
- <sup>8)</sup> H. Bahrman, W. Lipps und B. Cornils, Chem.-Ztg. **106**, 249 (1982).
- <sup>9)</sup> B. R. Gane und D. G. Stewart (British Petroleum Co. Ltd.), Eur. Pat. Appl. 3876 (5. 9. 1979) [Chem. Abstr. **92**, P 22034r (1980)].
- <sup>10)</sup> M. E. Fakley und R. A. Head, Appl. Catal. **5**, 3 (1983).
- <sup>11)</sup> J. K. Stille und K. S. Y. Lau, Acc. Chem. Res. **10**, 434 (1977).
- <sup>12)</sup> J. Halpern, Inorg. Chim. Acta **62**, 31 (1982); Acc. Chem. Res. **3**, 386 (1970).
- <sup>13)</sup> J. Hagen, Chem.-Ztg. **109**, 63 (1985); **109**, 203 (1985).
- <sup>14)</sup> G. L. Geoffroy und M. S. Wrighton, Organometallic Photochemistry, Academic Press, New York 1980; W. Strohmeier, Angew. Chem. **76**, 873 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 730 (1964).

- <sup>15)</sup> M. A. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2037.
- <sup>16)</sup> R. W. Harrill und H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1449 (1968); W. J. Knebel, R. J. Angelici, O. A. Gansow und D. J. Darensbourg, *J. Organomet. Chem.* **66**, C11 (1974).
- <sup>17)</sup> F. W. Grevels, M. Lindemann, R. Benn, R. Goddard und C. Krüger, *Z. Naturforsch., Teil B* **35**, 1298 (1980).
- <sup>18)</sup> F. Calderazzo, *Angew. Chem.* **89**, 305 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 299 (1977).
- <sup>19)</sup> E. Lindner und W. P. Meier, *J. Organomet. Chem.* **114**, 67 (1976).
- <sup>20)</sup> P. S. Braterman, in *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London, New York, San Francisco 1975.
- <sup>21)</sup> P. E. Garrou und G. E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.* **55**, 331 (1973).
- <sup>22)</sup> R. Mathieu, M. Lenzi und R. Poilblanc, *Inorg. Chem.* **9**, 2030 (1970).
- <sup>23)</sup> R. S. P. Coutts, R. L. Martin und P. C. Wailes, *Aust. J. Chem.* **24**, 2533 (1971).
- <sup>24)</sup> P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **81**, 229 (1981).
- <sup>25)</sup> S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen und L. R. Sita, *Angew. Chem.* **97**, 1 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 1 (1985).
- <sup>26)</sup> H. Berke und C. Sontag, *Z. Naturforsch., Teil B* **40**, 794 (1985).
- <sup>27)</sup> H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 92, Thieme, Stuttgart 1983.
- <sup>28)</sup> P. S. Braterman, D. W. Milne, E. W. Randall und E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1027; S. D. Chappell und D. J. Cole-Hamilton, ebenda **1983**, 1051; S. Hietkamp, D. J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **169**, 107 (1979).
- <sup>29)</sup> B. E. Mann, *Adv. Organomet. Chem.* **12**, 135 (1974).
- <sup>30)</sup> D. G. Gorenstein, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **16**, 1 (1983).
- <sup>31)</sup> G. A. Gray und S. E. Cremer, *J. Org. Chem.* **37**, 3470 (1972).
- <sup>32)</sup> K. Mislow und M. Raban, *Top. Stereochem.* **1**, 1 (1967); M. Raban und K. Mislow, ebenda **2**, 199 (1967); V. Schurig, *Kontakte* (Merck), Heft **2**, 22 (1985).
- <sup>33)</sup> H. A. Mayer, Dissertation, Univ. Tübingen 1986.
- <sup>34)</sup> J. Korff und K. H. Keim, in *C<sub>1</sub>-Chemie, Expertengespräch und Statusseminar, veranstaltet von der Projektleitung Rohstoffforschung, KFA Jülich GmbH, Im Auftrag des BMFT 1* (1982); M. Röper und H. Loevenich, ebenda **11** (1982); H. Bahrmann und W. Lipps, ebenda **27** (1982).
- <sup>35)</sup> D. Forster, *Adv. Organomet. Chem.* **17**, 255 (1979).
- <sup>36)</sup> J. T. Martin und M. C. Baird, *Organometallics* **2**, 1073 (1983).
- <sup>37)</sup> W. R. Pretzer und T. P. Kobylinski, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **333**, 58 (1980); P. Andrianary, G. Jenner und A. Kiennemann, *J. Organomet. Chem.* **252**, 209 (1983).
- <sup>38)</sup> H. Loevenich und M. Röper, *C<sub>1</sub>-Mol. Chem.* **1**, 155 (1984); M. Röper und H. Loevenich, *J. Organomet. Chem.* **255**, 95 (1983).
- <sup>39)</sup> G. Jander und E. Blasius, Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, 9. Aufl., S. 406, S. Hirzel, Stuttgart 1973.
- <sup>40)</sup> H. L. Krauss, *Nachr. Chem. Tech.* **16**, 260 (1968).

[41/86]