

Neuartige basische Liganden für die homogenkatalytische Methanolcarboxylierung, XVI¹⁾

(Ether-Phosphan)-Rhodium-Komplexe als Modellverbindungen in der Methanolcarboxylierung

Ekkehard Lindner* und Berthold Andres

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

Eingegangen am 29. Oktober 1987

Aus $[\mu\text{-ClRh}(\text{COD})]_2$ (1), $\text{AgSbF}_6/\text{THF}$ und den (Ether-Phosphan)-Liganden **3a, b** [$\text{P}\sim\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ (**3a**), $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ (**3b**)] erhält man über $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{THF})_2][\text{SbF}_6]$ (2) die kationischen Komplexe $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{P}\sim\text{O})_2][\text{SbF}_6]$ (**4a, b**). Unter Bildung von $[\text{trans}(\text{P}\sim\text{O})_2\text{Rh}(\text{CO})_2][\text{SbF}_6]$ (**5a, b**) läßt sich in **4a, b** leicht COD durch CO verdrängen. Leitet man Argon durch THF-Lösungen von **5a, b**, so eliminiert nur **5b** Kohlenmonoxid; im resultierenden Komplex $[\text{trans}(\text{P}\sim\text{O})(\text{P}\sim\text{O})\text{Rh}(\text{CO})][\text{SbF}_6]$ (**7b**) liegt eine Rh–O-Bindung vor. Die Reaktion ist reversibel. Oxidative Addition von CH_3I an **5a** bzw. **7b** liefert unter rascher Methylwanderung über die nicht nachweisbaren Zwischenstufen **9a, b** und **8a, b** die Acylkomplexe $[\text{cis}(\text{P}\sim\text{O})_2\text{Rh}(\text{I})(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)][\text{SbF}_6]$ (**6a, b**), die zwei Rh–O-Bindungen enthalten. In Gegenwart von CO wird beim Erhitzen von **6b** $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{I}$ reaktiv eliminiert, das bei der Hydrolyse in $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ übergeht. Unter Öffnung beider Rh–O-Bindungen erfolgt Rückreaktion zu **5b**. Die Bildung der einzelnen Komplexe innerhalb des Reaktionszyklus wird durch den „Auf- und Zuklappmechanismus“ der (Ether-Phosphan)-Liganden **3a, b** begünstigt.

Novel Basic Ligands for the Homogeneous Catalytic Carbonylation of Methanol, XVI¹⁾. – (Ether-Phosphane)-Rhodium Complexes as Model Compounds in the Carbonylation of Methanol.

The cationic complexes $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{P}\sim\text{O})_2][\text{SbF}_6]$ (**4a, b**) are obtained from $[\mu\text{-ClRh}(\text{COD})]_2$ (1), $\text{AgSbF}_6/\text{THF}$, and the (ether-phosphane) ligands **3a, b** [$\text{P}\sim\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ (**3a**), $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ (**3b**)] via $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{THF})_2][\text{SbF}_6]$ (2). In **4a, b** COD is easily displaced by CO with formation of $[\text{trans}(\text{P}\sim\text{O})_2\text{Rh}(\text{CO})_2][\text{SbF}_6]$ (**5a, b**). When a THF solution of **5a, b** is flushed with argon, only **5b** eliminates carbon monoxide; in the resulting complex $[\text{trans}(\text{P}\sim\text{O})(\text{P}\sim\text{O})\text{Rh}(\text{CO})][\text{SbF}_6]$ (**7b**) a Rh–O bond is present. The reaction is reversible. With rapid methyl migration via the non-detectable intermediates **9a, b** and **8a, b** oxidative addition of CH_3I to **5a** and **7b**, respectively, affords the acyl complexes $[\text{cis}(\text{P}\sim\text{O})_2\text{Rh}(\text{I})(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)][\text{SbF}_6]$ (**6a, b**) containing two Rh–O bonds. Heating of **6b** in the presence of CO results in the reductive elimination of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{I}$ which upon hydrolysis is transformed to $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. With cleavage of both Rh–O bonds back reaction occurs to give **5b**. The formation of the individual complexes within the reaction cycle is promoted by the “opening and closing mechanism” of the (ether-phosphane) ligands **3a, b**.

In der Cobalt-katalysierten Hydrocarboxylierung von Methanol zu Acetaldehyd, bei der bereits Umsätze von 90% und Selektivitäten von ca. 85% erzielt wurden^{2,3)}, haben sich mehrzählige, stark basische Phosphanliganden als erfolgreich erwiesen, die als weiteres Donoratom Sauerstoff in offenkettigen oder cyclischen Ethern enthalten. Die unterschiedliche Donorstärke beider Heteroatome bewirkt einerseits über den Phosphor festen Kontakt zum Metallzentrum, andererseits werden durch labile Metall-Sauerstoff-Bindungen reversibel freie Koordinationsstellen geschaffen. Diese an Ruthenium⁴⁾ und Rhodium-Komplexen⁵⁾ bereits nachgewiesenen Eigenschaften begünstigen die oxidative Addition von Substraten und den Alkylwanderungsmechanismus. Beide Teilschritte spielen auch eine Rolle bei der Carboxylierung von Methanol zu Essigsäure^{6,7)} und der Oxo-synthese⁸⁾. Bei den genannten Prozessen tritt ein Gleichgewicht zwischen Alkyl(carbonyl)- und Acylmetallkomplex^{8,9)} auf, das sich durch Kohlenmonoxid bzw. Wasserstoff auf die Seite der Acylspezies verschieben läßt. Ziel der vorliegenden Arbeit sind Untersuchungen über den Einfluß der bifunktionellen (Ether-Phosphan)-Liganden **3a, b** auf die oxidative Addition von CH_3I an Rhodium(I)-Verbindungen und die

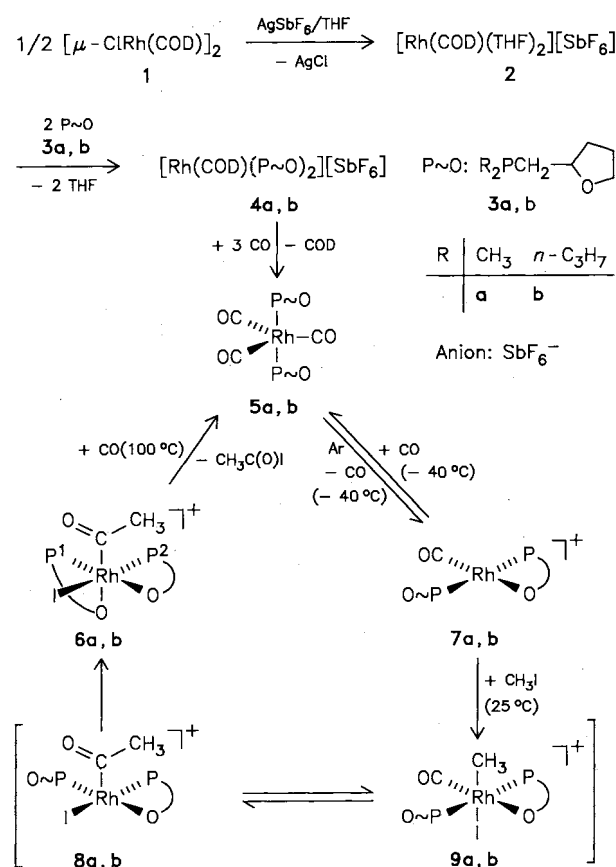
sich daran anschließende Methylgruppenwanderung in Rhodium(III)-Komplexen.

Resultate und Diskussion

Die zu den kürzlich beschriebenen Tricarbonylbis(ether-phosphan)rhodium(I)-Komplexen⁵⁾ analog aufgebauten, farblosen kationischen Verbindungen **5a, b** erhält man bei Anwesenheit von Kohlenmonoxid unter COD-Abspaltung aus **4a, b** bei -40°C in THF (vgl. Schema 1). Sie zersetzen sich in Lösung und als Feststoff bereits oberhalb 0°C innerhalb weniger Minuten. Durch Sättigen der Lösungen mit Kohlenmonoxid erhöht sich die Stabilität von **5a, b** beträchtlich. Leitet man bei -40°C durch eine THF-Lösung von **5b** Argon, so werden 2 mol CO pro Rhodium eliminiert (bei Anwesenheit von CO ist die Reaktion reversibel), wobei der kationische Monocarbonylkomplex **7b** entsteht. Unter den gleichen Bedingungen verhält sich **5a** indifferent, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten liegt im geringeren sterischen Anspruch der beiden *P*-methylierten (Ether-Phosphan)-Liganden in **5a**, welche ausreichend Platz für drei

Carbonylgruppen zur Verfügung stellen. Der merkliche sterische Einfluß zeigt sich auch in der analogen Verbindung $\{\text{Rh}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}]_2\}\text{PF}_6$ mit Dicyclohexyl(tetrahydro-2-furanylmethyl)phosphan-Liganden⁵⁾. Sie läßt sich nur in Lösung unter CO-Atmosphäre nachweisen, bildet aber nach CO-Verlust eine stabile, **7b** entsprechende Monocarbonylspezies, die in Lösung eine fluktuierende Struktur mit einem Rhodium-gebundenen und einem nicht koordinierten Etherrest besitzt⁵⁾. Vergleichbare chemische Verschiebungen und $^1\text{J}_{\text{RhP}}$ -Kopplungskonstanten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum legen für **7b** eine der oben genannten Cyclohexylverbindung analoge Struktur nahe.

Schema 1



Die Nucleophilie des Rhodiums in **7b** wird durch die σ -Donor-Bindungen des Sauerstoffs¹⁰⁾ und des stark basischen Phosphors¹¹⁾ zum Rhodium so weit erhöht, daß Methyljodid beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur glatt oxidativ addiert wird. Da sich **7a** unter den erforderlichen Reaktionsbedingungen der Isolierung entzieht, muß für die oxidative Addition von CH₃I **5a** verwendet werden. Es ist jedoch davon auszugehen, daß auch diese Reaktion über die **7b** entsprechende Monocarbonylstufe **7a** verläuft. Neben der hohen Nucleophilie des Metallatoms ist der geringe sterische Anspruch der Phosphane **3a, b** wichtig. Der zu **7b** isostrukturelle Komplex mit Dicyclohexyl(tetrahydro-2-furanylmethyl)phosphanen setzt sich selbst unter energiereichen Bedingungen nicht mit CH₃I um und wird unzerlegt zurückgewonnen¹²⁾.

Die Reaktion von **5a** bzw. **7b** mit CH₃I verläuft wahrscheinlich über die sechs- bzw. fünffach koordinierten Zwischenstufen **9a, b**¹³⁾ und **8a, b**^{14,15)}, deren Nachweis jedoch wegen der raschen Methylwanderung nicht gelingt. Die ausschließliche Bildung der gelben Rhodium-Komplexe **6a, b** wird auf die Knüpfung eines weiteren, durch die höhere Oxidationsstufe jetzt stabileren Rhodium(III)-Sauerstoff-Kontakts zurückgeführt, der die Methylwanderung erheblich begünstigt. Für die Bildung der Acylspezies **6a, b** sind somit bei Verwendung von P,O-Liganden keine sterisch anspruchsvollen Substituenten am Phosphor erforderlich, so daß auch kleinere, die oxidative Addition erleichternde Reste eingesetzt werden können. Die Bedeutung der Sauerstoff-Donor-Wirkung der P,O-Liganden **3a, b** im Hinblick auf die Methylwanderung läßt sich auch darin erkennen, daß die Reaktion von CH₃I mit der Verbindung RhCl(CO)(P-nBu₃)₂¹³⁾, die mit **7b** sterisch und elektronisch vergleichbare Phosphane enthält, vollständig auf der Stufe des Alkyl(carbonyl)-Komplexes stehen bleibt.

Für die Acylspezies **6b** läßt sich der in Schema 1 abgebildete Reaktionscyclus schließen. Im Gegensatz zu **6a** bildet **6b** beim Erwärmen in Dioxan/Wasser unter CO-Atmosphäre die Ausgangsverbindung **5b** zurück. Acetyljodid wird reduktiv eliminiert, dessen Hydrolyse gaschromatographisch nachgewiesene Essigsäure liefert.

Triebkraft für die Bildung der einzelnen Zwischenstufen im Reaktionscyclus ist die Eigenschaft der Sauerstoffdonatoren in den Ether-Phosphanen **3a, b**, mit Metallen in verschiedenen Oxidationsstufen unterschiedlich starke Bindungen einzugehen. Mit solchen in niedriger Oxidationsstufe bildet der Sauerstoff nur eine schwache, kinetisch labile Bindung aus. Damit können freie Koordinationsstellen geschaffen werden, die eine Anlagerung von Substraten wie CO, H₂ und CH₃I ermöglichen⁹⁾. Ether-Phosphane vom Typ **3a, b** sind aber auch in der Lage, durch eine stärkere Bindung des Sauerstoffs mit Metallen in höheren Oxidationsstufen die Bildung gewünschter Intermediate, im vorliegenden Fall der Acylkomplexe **6a, b** zu begünstigen.

Diskussion der IR- und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren

Ganz allgemein ist neben der Tieffeldverschiebung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale¹⁶⁾ die Lage der antisymmetrischen C₂O-Valenzschwingungen in den IR-Spektren¹⁷⁾ von (Ether-Phosphan)metall-Komplexen von diagnostischer Bedeutung für einen Metall-Sauerstoff-Kontakt (zweizählige Funktion). So wird die Rh-O-Wechselwirkung in **6a, b** und **7b** durch eine langwellige Verschiebung von $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$ um 30–40 cm⁻¹ gegenüber nicht koordiniertem THF-Rest bestätigt (vgl. Tab. 1). Bei **5a, b** und **7b** beobachtet man im 5- μm -Bereich Banden für terminale CO-Valenzschwingungen. Während im IR-Spektrum von **5a** nur eine C \equiv O-Absorption auftaucht, lassen sich in demjenigen von **5b** drei C \equiv O-Maxima zuordnen. Vermissen man **5b** als KBr-Preßling, so erscheint wegen Zersetzung bei 1953 cm⁻¹ eine weitere starke Bande, die in THF-Lösung (2085 s, 2029 sst, 2013 sst) fehlt. Erwartungsgemäß zeichnen sich die IR-Spektren von **6a, b** durch Acyl($\text{C}=\text{O}$)-Absorptionen aus (vgl. Tab. 1)¹⁸⁾.

Tab. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (THF, -40°C ; chemische Verschiebungen δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz) sowie $\text{C}\equiv\text{O}$ -, >C=O - und antisymmetrische C_2O -Valenzschwingungen (cm^{-1}) in den IR-Spektren von **3**–**7**

Verb.	^{31}P	$^1J_{\text{RhP}}$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})^{\text{a)}$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^{\text{a)}$ $\nu(\text{>C=O})^{\text{a)}$
3a ²⁰⁾	–56.8 (s)		1062 st ^{b)}	
3b	–36.9 (s)		1063 st ^{b)}	
4a ^{c)}	–6.5 (d)	141.8	1035 m	
	–8.2 (d)	141.8		
4b ^{c)}	3.2 (d)	139.9	1039 m	
	2.0 (d)	140.9		
5a	9.9 (d) ^{d)}	70.6	1047 m	1961 sst
5b ^{c)}	27.5 (d)	69.3	1047 m	2073 s
	27.4 (d)	68.0		2018 sst
				2001 sst
6a ^{c)}			1022 st	1675 st
				1658 st
6b ^{c)}			1015 st	1677 st
				1658 st
7b	18.3 (d) ⁰⁾	117.3	1050 m	1973 sst
			1009 m	

^{a)} Fest/KBr. – ^{b)} Film. – ^{c)} Zwei Diastereomere. – ^{d)} Nur ein Dublett für beide Diastereomere. – ^{e)} $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR siehe Tab. 2. – ⁰⁾ Wegen fluktuierender Struktur breite Banden.

Tab. 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (THF, -40°C , chemische Verschiebungen δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz) von **6a, b**

Verb.	$\delta \text{P}^{\text{a)}$	$\delta \text{P}^{\text{b)}$	$^2J_{\text{PP}^2}$	$^1J_{\text{RhP}^1}$	$^1J_{\text{RhP}^2}$
6a	39.9 (dd)	33.9 (dd)	23.1	157.5	130.9
	39.1 (dd)	35.9 (dd)	23.1	159.0	132.2
	37.6 (dd)	35.7 (dd)	16.2	156.6	150.0
6b	47.8 (dd)	40.0 (dd)	20.5	159.2	132.8
	46.0 (dd)	40.9 (dd)	19.5	159.8	130.3
	45.2 (dd)	41.2 (dd)	14.1	159.5	139.9

^{a)} P^1 trans zu O. – ^{b)} P^2 trans zu I.

Die Rhodium-Komplexe **4a, b**, **5a, b**, **6a, b** und **7b** liegen wegen der chiralen P,O-Liganden als Diastereomere gemische vor. Dies dokumentiert sich in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **4a, b** und **5a, b** (bei **5a** ist wegen zu geringer Auflösung nur ein Signalsatz erkennbar) jeweils durch ein Dublett für die *RR,SS*- bzw. *meso*-Form. Die Monocarboxylstufe **7b** weist selbst bei -40°C fluktuierende THF-Reste auf⁵⁾, die zu einer Linienverbreiterung der ^{31}P -Signale führen. Neben der $^1J_{\text{RhP}}$ -Kopplung ist deshalb keine weitere Feinstruktur zu erkennen (vgl. Tab. 1). **6a, b** zeigen drei, für ABX-Spektren typische Signalsätze unterschiedlicher Intensität, deren gegenüber **5a, b** nach tieferem Feld verschobene Lagen für einen RhPCCO -Fünfring¹⁶⁾ und die kleinen $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten für zwei nichtäquivalente Ether-Phosphane in *cis*-Stellung sprechen¹⁹⁾ (vgl. Tab. 2). Das Auftreten dreier Diastereomere anstelle von vier zu erwartenden führen wir darauf zurück, daß bei Koordination am Metall das nun ebenfalls chirale O-Atom des THF-Rests aufgrund der Ringspannung die gleiche Konfiguration einnimmt wie das asymmetrische C-Atom des P,O-Liganden¹⁷⁾. Dies bewirkt, daß in der *meso*-Form von **7a, b** die beiden THF-Ringe nur eine Hälfte des Moleküls abschirmen, bei

der *RR,SS*-Form dagegen jeweils ein THF-Ring die obere bzw. die untere Hälfte abschirmt. Deshalb erfolgt der Angriff von CH_3I am prochiralen Rhodium in der *meso*-Form bevorzugt von einer Richtung, während er beim *RR,SS*-Enantiomerenpaar von beiden Seiten möglich ist.

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, der BASF Aktiengesellschaft und der Wacker-Chemie GmbH sind wir für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien zu Dank verbunden.

Experimenteller Teil

Zur Reinigung von Kohlenmonoxid diente eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel²¹⁾. Wasserstoff wurde zur Trocknung durch zwei Kühlfallen mit flüssigem Stickstoff geleitet. Alle Umsetzungen erfolgten unter gereinigtem Stickstoff bzw. Argon. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und N_2 -gesättigt. Ether und THF wurden jeweils frisch über LiAlH_4 destilliert. $\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ wurde nach Lit.²⁰⁾ und $\text{P}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ analog Lit.²⁰⁾ dargestellt.

Feldesorptions-Massenspektren: Varian MAT 711A (8 kV, 50°C). – IR-Spektren: Beckman IR 12, FT-Spektrometer Bruker IFS 114c und Perkin-Elmer 598 mit Datenstation 3600. – ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 und Bruker AC 80 (Meßfrequenzen: 80.00, bzw. 32.39 und 80.13, bzw. 32.44 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ D_2O oder 1proz. Phosphorsäure/ $[\text{D}_6]$ Aceton). – Gaschromatographie: GC 6000 Vega Series 2 von Carlo Erba Instruments mit FID und Dünnschicht-Quarz-Kapillarsäule SP 1000, Länge 50 m; Integrator 3393A der Fa. Hewlett Packard. – Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1104, 1106 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer, Modell 4000.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von **4a, b** aus **1**, AgSbF_6 und **3a, b**²⁰⁾: Eine Lösung von 1.00 mmol AgSbF_6 und 0.45 mmol **1** in 10 ml THF wird ca. 2 min gerührt, anschließend filtriert (P4, Seesand) und zum Filtrat bei -40°C 1.8 mmol **3a, b** in 2 ml THF getropft. Nach 1 h Rühren bei -40°C wird das gelbe Produkt mit ca. 100 ml Ether ausgefällt, filtriert (P4), mit 10 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

1) (η^4 -1,5-Cyclooctadien)-*cis*-bis[*dimethyl*(tetrahydro-2-furanylmethyl)phosphan]rhodium(I)-hexafluoroantimonat (**4a**): Einwaage 220 mg (0.45 mmol) **1**, 345 mg (1.00 mmol) AgSbF_6 und 263 mg (1.80 mmol) **3a**. Ausb. 325 mg (48%), Schmp. 37°C . – IR (fest/KBr, cm^{-1}): 657 sst (SbF_6). – MS: $m/z = 503$ [$\text{Rh}(\text{COD})(\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2^+$].

$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{RhSb}$ (739.2)

Ber. C 35.74 H 5.68 F 15.42 Rh 13.39

Gef. C 35.42 H 5.63 F 15.86 Rh 14.89

2) (η^4 -1,5-Cyclooctadien)-*cis*-bis[*di-n-propyl*(tetrahydro-2-furanylmethyl)phosphan]rhodium(I)-hexafluoroantimonat (**4b**): Einwaage 220 mg (0.45 mmol) **1**, 345 mg (1.00 mmol) AgSbF_6 und 364 mg (1.80 mmol) **3b**. Ausb. 570 mg (74%), Schmp. 45°C . – IR (fest/KBr, cm^{-1}): 657 sst (SbF_6). – MS: $m/z = 507$ [$\text{Rh}(\text{P}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2^+$], 413 [$\text{Rh}(\text{COD})\text{P}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$].

$\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{RhSb}$ (851.7)

Ber. C 42.39 H 6.82 F 13.41 Rh 12.12

Gef. C 42.10 H 6.94 F 13.87 Rh 11.28

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 5a, b aus 4a, b und CO: Durch eine Suspension von 0.20 mmol **4a, b** in 2 ml THF leitet man bei -40°C solange CO , bis **4a, b** vollständig gelöst und die Lösungen farblos geworden sind. **5a, b** werden bei -40°C mit 50 ml *n*-Pentan langsam ausgefällt, filtriert (P4), mit je 5 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

3) *Tricarbonyl-trans-bis[dimethyl(tetrahydro-2-furanylmethyl)-phosphan]rhodium(I)-hexafluoroantimonat (5a):* Einwaage 150 mg (0.20 mmol) **4a**. Ausb. 80 mg (56%), Zers. $>40^{\circ}\text{C}$. — IR (fest/KBr, cm^{-1}): 662 sst (SbF_6). — MS: $m/z = 479$ $[\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2]^+$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{O}_5\text{P}_2\text{RhSb}$ (715.0)

Ber. C 28.56 H 4.22 F 15.94 Rh 14.40

Gef. C 28.90 H 4.73 F 16.27 Rh 14.58

4) *Tricarbonyl-trans-bis[di-n-propyl(tetrahydro-2-furanylmethyl)-phosphan]rhodium(I)-hexafluoroantimonat (5b):* Einwaage 170 mg (0.20 mmol) **4b**. Zers. $>0^{\circ}\text{C}$. — IR (fest/KBr, cm^{-1}): 660 sst (SbF_6).

$\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{O}_5\text{P}_2\text{RhSb}$ (827.2)

Ber. C 36.30 H 5.60 F 13.78 Rh 12.44

Gef. C 36.08 H 5.83 F 14.02 Rh 13.25

5) *Carbonyl-trans-bis[di-n-propyl(tetrahydro-2-furanylmethyl)-phosphan-P;O',P']rhodium(I)-hexafluoroantimonat (7b):* Durch eine Lösung von ca. 80 mg (0.10 mmol) **5b** in 2 ml THF wird bei -40°C 5 min Argon geleitet. Das entstehende hellgelbe Produkt wird bei -40°C mit ca. 20 ml *n*-Pentan ausgefällt, filtriert (P4), mit 5 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Zers. $>25^{\circ}\text{C}$. — IR (fest/KBr, cm^{-1}): 660 sst (SbF_6). — MS: $m/z = 535$ $[\text{Rh}(\text{CO})\text{P}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}]_2^+$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_2\text{RhSb}$ (771.2)

Ber. C 35.82 H 6.01 F 14.78 Rh 13.34

Gef. C 35.36 H 5.95 F 14.29 Rh 12.82

Allgemeine Darstellung von 6a, b aus 5a bzw. 7b und CH_3I : 0.10 mmol **5a** bzw. **7b** werden in 0.5 ml THF und 0.5 ml CH_3I bei -40°C suspendiert. Beim Erwärmen auf 25°C lösen sich die Ausgangsverbindungen **5a, 7b**. Nach 1 h Rühren zieht man die flüchtigen Bestandteile i. Vak. ab und erhält die hellgelben Acylkomplexe **6a, b** quantitativ und analysenrein.

6) *a-Acetyl-b-iodo-cd,ef-bis[dimethyl(tetrahydro-2-furanylmethyl)-phosphan-O,P]rhodium(III)-hexafluoroantimonat (6a):* Einwaage 70 mg (0.10 mmol) **5a**. Zers.-P. 95°C . — IR (fest/KBr, cm^{-1}): 658 sst (SbF_6). — MS: $m/z = 565$ $[\text{Rh}(\text{COCH}_3)\text{I}(\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2]^+$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{IO}_3\text{P}_2\text{RhSb}$ (800.9)

Ber. C 23.99 H 4.15 F 14.23 I 15.84 Rh 12.85

Gef. C 24.29 H 4.17 F 13.30 I 16.10 Rh 13.42

7) *a-Acetyl-b-iodo-cd,ef-bis[di-n-propyl(tetrahydro-2-furanylmethyl)-phosphan-O,P]rhodium(III)-hexafluoroantimonat (6b):* Einwaage 77 mg (0.10 mmol) **7b**. Zers.-P. 110°C . — IR (fest/KBr, cm^{-1}): 659 sst (SbF_6). — MS: $m/z = 677$ $[\text{Rh}(\text{COCH}_3)\text{I}[\text{P}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}]_2]^+$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{F}_6\text{IO}_3\text{P}_2\text{RhSb}$ (913.1)

Ber. C 31.57 H 5.41 F 12.48 I 13.90 Rh 11.28

Gef. C 31.63 H 5.57 F 12.97 I 14.17 Rh 12.74

8) *Rückreaktion von 6b zu 5b:* Ca. 100 mg (0.11 mmol) **6b** werden 3 h in 5 ml 1,4-Dioxan und 0.1 ml H_2O unter CO -Atmosphäre auf 100°C erhitzt. Die Lösung wird $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch (entspricht **5b**) und gaschromatographisch untersucht.

CAS-Registry-Nummern

1: 12092-47-6 / **3a**: 111997-89-8 / **3b**: 111997-90-1 / **4a**: 112066-79-2 / **4a (meso)**: 111997-92-3 / **4b**: 111998-04-0 / **4b (meso)**: 112067-91-1 / **5a**: 112066-81-6 / **5a (meso)**: 111997-94-5 / **5b**: 112066-83-8 / **5b (meso)**: 111997-96-7 / **6a**: 111998-00-6 / **6b**: 111998-02-8 / **7b**: 111997-98-9 / $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{I}$: 507-02-8 / Methanol: 67-56-1

- 1) XV. Mitteilung: E. Lindner, B. Andres, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Erscheinen.
- 2) E. Lindner, S. Meyer, P. Wegner, B. Karle, A. Sickinger, B. Steger, *J. Organomet. Chem.* **335** (1987) 59.
- 3) E. Lindner, U. Schober, E. Glaser, H. Norz, P. Wegner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 1527.
- 4) E. Lindner, U. Schober, R. Fawzi, W. Hiller, U. Englert, P. Wegner, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1621.
- 5) E. Lindner, B. Andres, *Chem. Ber.* **120** (1987) 761.
- 6) I. Wender, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **26** (1984) 303.
- 7) D. Forster, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 846.
- 8) H. Jardine, *Polyhedron* **1** (1982) 569; W. R. Moser, C. J. Papile, D. A. Brannon, R. A. Duwell, S. J. Weininger, *J. Mol. Catal.* **41** (1987) 271.
- 9) D. A. Slack, D. L. Egglestone, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **146** (1978) 71.
- 10) E. M. Miller, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 480.
- 11) M. N. Golovin, M. M. Rahman, J. E. Belmonte, W. P. Giering, *Organometallics* **4** (1985) 1981.
- 12) B. Andres, *Dissertation*, Univ. Tübingen, 1987.
- 13) S. Franks, F. R. Hartley, J. R. Chipperfield, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3238.
- 14) H. Berke, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 7224.
- 15) D. L. Egglestone, M. C. Baird, C. J. L. Lock, G. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1576.
- 16) P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **81** (1981) 229.
- 17) E. Lindner, H. A. Mayer, P. Wegner, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2616.
- 18) M. A. Bennett, J. C., Jeffery, G. B. Robertson, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 323.
- 19) J. M. Brown, L. R. Canning, *J. Organomet. Chem.* **267** (1984) 179.
- 20) G. Becker, *Diplomarbeit*, Univ. Tübingen, 1985.
- 21) H. L. Krauss, *Nachr. Chem. Tech.* **16** (1968) 260.

[296/87]