

Neuartige basische Liganden für die homogenkatalytische Methanolcarboxylierung, XXIII¹⁾**Einfluß von (Ether-Phosphan)-Liganden bei der Alkylwanderung in Rhodium-Komplexen**

Ekkehard Lindner* und Hubert Norz

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

Eingegangen am 28. August 1989

Key Words: Carbonylation / Catalysis, homogeneous / Phosphines / Rhodium complexes**Novel Basic Ligands for the Homogeneous Catalytic Carbonylation of Methanol, XXIII¹⁾. – The Influence of (Ether-Phosphane) Ligands on Alkyl Migration in Rhodium Complexes**

The cationic complexes $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{P}\sim\text{O})_2][\text{SbF}_6]$ (**4a, b**) are obtained from $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{THF})_2][\text{SbF}_6]$ (**2**) and the ligands **3a, b** [$\text{P}\sim\text{O} = \text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (**3a**), $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (**3b**)] ($\text{P}\sim\text{O} = \eta^1\text{-P}$ coordinated; $\text{P}^\circ\text{O} = \eta^2\text{-O, P}$ coordinated). In **4a, b** COD is displaced by CO to form $[\text{trans}(\text{P}\sim\text{O})_2\text{Rh}(\text{CO})_3][\text{SbF}_6]$ (**5a, b**). **5a, b** readily eliminate carbon monoxide to form the complexes $[\text{trans}(\text{P}\sim\text{O})(\text{P}^\circ\text{O})\text{Rh}(\text{CO})][\text{SbF}_6]$ (**7a, b**). The reaction is reversible. Oxidative addition of CH_3I to **7a, b** affords the acyl complexes $[\text{cis}(\text{P}\sim\text{O})(\text{P}^\circ\text{O})\text{Rh}(\text{I})(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)][\text{SbF}_6]$ (**8b**) and $[\text{cis}(\text{P}^\circ\text{O})_2\text{Rh}(\text{I})(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)][\text{SbF}_6]$ (**6a**) containing one or two Rh–O bonds. In the case of **7a** the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectrum shows the reactive intermediate $[\text{trans}(\text{P}\sim\text{O})(\text{P}^\circ\text{O})\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{CO})][\text{SbF}_6]$ (**9a**). Similarly, with $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ **9'a** and **6'a** were formed. In the presence of CO and H_2O **8b** and **6a** yield $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ with cleavage of one or two Rh–O bonds and back reaction to **5a, b**. The "opening and closing mechanism"

of the (ether-phosphane) ligands **3a, b** promotes the formation of the complexes within the reaction cycle. On using the phosphanes PPrR_2 (**10a, b**), oxidative addition of CH_3I by way of $[\text{trans}(\text{R}_2\text{PrP})_2\text{Rh}(\text{CO})_3][\text{SbF}_6]$ (**12a**) and $[\text{trans}(\text{R}_2\text{PrP})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{THF})][\text{SbF}_6]$ (**13a**) to give $[\text{trans}(\text{R}_2\text{PrP})_2\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{THF})][\text{SbF}_6]$ (**15a**) also occurs, but no acyl complexes are formed. At 20°C , **15a** forms $[\text{trans}(\text{R}_2\text{PrP})_2\text{Rh}(\text{I})(\text{CO})]$ (**14a**), which in turn reacts with AgSbF_6 and CO to re-form **12a**. Complex **13b** does not react with CH_3I . Even when THF is replaced by CO in **15a**, migration of the methyl group does not occur, thus the product is $[\text{trans}(\text{R}_2\text{PrP})_2\text{Rh}(\text{I})\text{-cis}(\text{CO})_2(\text{I})(\text{CH}_3)][\text{SbF}_6]$ (**16a**). ^{13}C O and $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ were used for the structural investigation of the complexes **12'a**, **13'a**, **15'a** and **16'a** by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectroscopy. **13a** reacts with EtI, PrI, and *i*PrI to form **14a**, oxidative addition not being observed.

Kürzlich haben wir einen Reaktionscyclus mit modellhaftem Charakter²⁾ für die Methanolcarboxylierung zu Essigsäure^{3,4)} mit Hilfe von Rhodium-Komplexen vorgestellt. Dieser Vorgang setzt sich aus den drei Teilschritten oxidative Addition von CH_3I , Methylgruppenwanderung und reduktive Eliminierung von Acetyl iodid, welches durch Hydrolyse Essigsäure liefert, zusammen. Die Bildung der dabei auftretenden Zwischenstufen wird durch mehrzählige, stark basische tertiäre Phosphane begünstigt, die als weiteres Donoratom Sauerstoff in cyclischen Etherresten enthalten^{5,6)}. Liganden dieser Art wurden bereits erfolgreich in der Cobalt-katalysierten Hydrocarboxylierung von Methanol zu Acetaldehyd eingesetzt^{7,8)}. Während der Phosphor festen Kontakt zum Zentralatom ausübt, stellen die nur schwach koordinierenden Ether-Sauerstoff-Funktionen reversibel schließbare Koordinationsstellen zur Verfügung⁹⁾.

Ziel der vorliegenden Arbeit sind Untersuchungen über den Einfluß verschiedener cyclischer und offenkettiger Etherreste in (Ether-Phosphan)-Liganden in dem durch Rhodium-Komplexe induzierten Reaktionscyclus der Methanolcarboxylierung sowie vor allem ein Vergleich mit einfachen tertiären Triorganylphosphanen ähnlicher P-Basizität. Es wird gezeigt, daß nicht allein die Donorqualität der Alkylphosphan-Komponente für die Bildung der Zwischen-

stufen im Reaktionscyclus maßgebend ist und die Carbonylierung, wie mehrfach in der Literatur beschrieben^{10–13)}, nicht durch Schließung von Koordinationslücken unter Dimerisierung der auftretenden Rhodium(III)-Komplexe über Halogenbrücken unterstützt werden muß. Eine besondere Rolle spielt dabei auch die Frage nach der thermodynamischen Notwendigkeit der Ether-Funktionen sowie der sterische Einfluß und die Donorqualität der verschiedenen substituierten Ether-Phosphane.

Resultate und Diskussion

Die in den Formelschemata 1 und 2 auftretenden Zwischenprodukte **5**, **7**, **9**, **12**, **13**, **15** und **16** zeichnen sich durch thermodynamische und/oder kinetische Instabilität aus. Obwohl nicht alle Verbindungen isolierbar sind, gelingt deren NMR-spektroskopischer Nachweis. Als besonders gute Sonde für die diamagnetischen, quadratisch-planar bzw. trigonal-bipyramidal d^8 -konfigurierten Rhodium(I)- und die oktaedrisch bzw. quadratisch-pyramidal d^6 -konfigurierten Rhodium(III)-Komplexe eignet sich die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie. Die Lage der ^{31}P -NMR-Signale zeigt sich empfindlich gegenüber η^1 - oder chelatartiger Koordinierung der (Ether-Phosphan)-Liganden¹⁴⁾. Aufschluß über die räumliche Anordnung der Phosphane und der dazu *trans*-

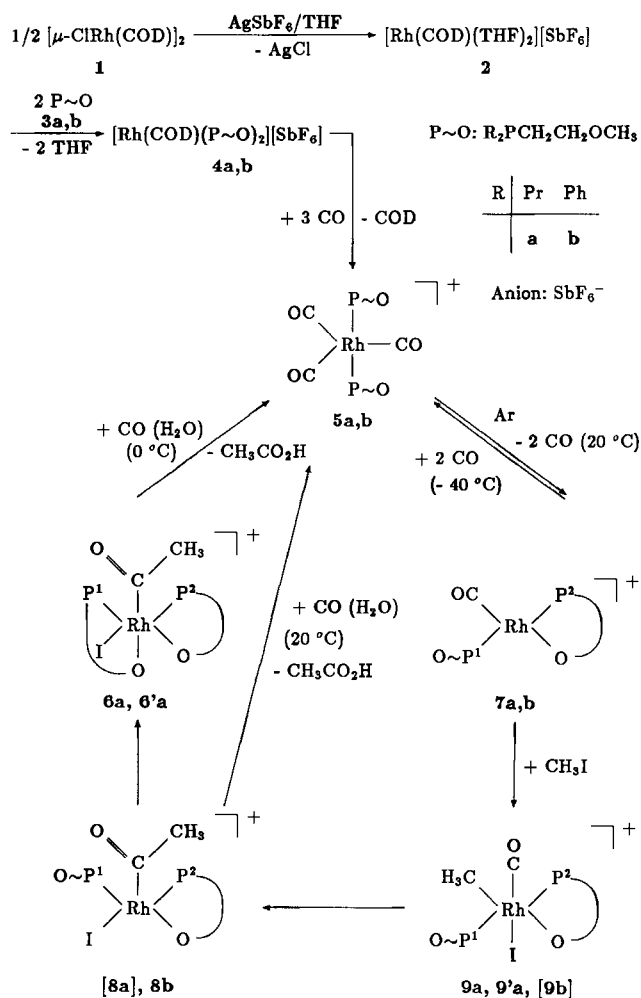
oder *cis*-ständigen Liganden liefern die Rhodium-Phosphor-Wechselwirkungskonstanten. Um einen genaueren Einblick in die Geometrie der nur sehr schlecht oder mit Fehlordnungen kristallisierenden, meist kationischen Rhodium-Komplexe zu erhalten, boten sich Reaktionen mit 99.9proz. ¹³C-angereicherten Substraten an. Die Lage der dadurch gewonnenen intensiven ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Signale und die zusätzlichen P-C- und Rh-C-Kopplungskonstanten ermöglichen eine weitgehende Konfigurationsaufklärung. In den IR-Spektren besitzt vor allem der Absorptionsbereich der antisymmetrischen C₂O-Valenzschwingungen der Ether-Reste diagnostische Bedeutung. Bei Anwesenheit eines Rhodium-Sauerstoff-Kontakts tritt eine langwellige Verschiebung von 30–40 cm⁻¹ ein⁹. Die Zusammensetzung der komplexen Kationen ergab sich in fast allen Fällen aus den Felddesorptions-Massenspektren. Die SbF₆⁻-Anionen der kationischen Verbindungen befinden sich auch im festen Zustand außerhalb der Koordinationssphäre des Rhodiums. In den IR-Spektren (fest/KBr) findet man jeweils nur eine intensive Absorption für die dreifach entartete SbF₆⁻-Valenzschwingung (Rasse T_{1u}) bei 658 cm⁻¹¹⁵.

Einfluß der (Ether-Phosphan)-Liganden 3a,b auf den Reaktionscyclus (Schema 1)

Die als Startsubstanzen im Reaktionscyclus der Carboxylierung dienenden, sich oberhalb 0°C rasch zersetzenden Tricarbonylbis(ether-phosphan)rhodium(I)-Komplexe **5a,b** erhält man durch Austreiben von COD in den Rhodium-Komplexen **4a,b** mit Kohlenmonoxid in THF bei -40°C. Leitet man durch eine THF-Lösung von **5a,b** bei 20°C Argon, so bilden sich unter CO-Verlust die Monocarbonylrhodium-Komplexe **7a,b**. In den spektroskopischen Daten stimmen **7a,b** (vgl. Tab. 1) mit ähnlichen Komplexen^{2,6} überein und zeigen wie diese fluktuierendes Verhalten der Etherreste, das selbst bei -90°C in THF oder CH₂Cl₂ nicht eingefroren werden kann. Wir führen dies auf die geringere Basizität des Ether-Sauerstoffatoms in **3a,b** und die beachtliche Flexibilität des offenkettigen Etherrestes zurück. Im 5-µm-Bereich der IR-Spektren von **7a,b** tritt jeweils eine charakteristische, intensive CO-Absorption auf.

Während **7a** wegen des stärker basischen Charakters des Phosphors und des geringeren sterischen Anspruchs der Alkylphosphankomponente CH₃I bereits bei -30°C oxidativ addiert, gelingt dies bei **7b** erst bei 20°C. Nur im Falle von **7a** konnte auch das primäre Produkt der oxidativen Addition **9a** durch das Auftreten eines Dubletts im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum kurzzeitig nachgewiesen werden (vgl. Tab. 1). Dieses Dublett spricht für fluktuierendes Verhalten der beiden in *trans*-Position befindlichen Phosphan-Liganden. Eine weitere Bestätigung für die Existenz von **9a** liefert die Umsetzung von **7a** mit 99.9proz. ¹³C-angereichertem CH₃I, wobei **9'a** entsteht. Dem ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum entnimmt man das erwartete Dublett von Dubletts. Die geringe ²J_{PC}-Kopplungskonstante (vgl. Tab. 2) deutet auf *cis*-Position der Methylgruppe zu den beiden durch Fluktuation äquivalenten (Ether-Phosphan)-Liganden hin. Der Nachweis einer Methylrhodium(III)-Verbindung vom Typ

Schema 1



9a gelang uns jetzt auch mit dem bereits früher²⁾ eingesetzten cyclischen (Ether-Phosphan)-Liganden Dimethyl(tetrahydro-2-furanylmethyl)phosphan¹⁶⁾. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum dieses Komplexes beobachtet man bei δ = 10.1 ein zu **9a** vergleichbares Dublett mit einer ²J_{RhP}-Kopplungskonstanten von 69.4 Hz.

Im Falle von **7b** schließt sich der oxidativen CH₃I-Addition eine so rasche Methylwanderung an, daß nur der Acylkomplex **8b** auftritt, der sich von **6a** dadurch unterscheidet, daß der Sauerstoff des Liganden P¹~O (**3b**) infolge der voluminösen Phenylsubstituenten an beiden *cis*-ständigen Phosphoratomen die zur Acylgruppe *trans*-ständige Koordinationslücke auch unter energischeren Bedingungen nicht schließt. Die ausgeprägte Oxophilie von Rhodium(III) erzwingt die Knüpfung fester Rhodium-Sauerstoff-Kontakte in **8b** (kein fluktuierendes Verhalten mehr) und **6a**, wodurch die Methylwanderung erheblich begünstigt wird. Dies dokumentiert sich in den sehr milden Bedingungen für die Reaktionssequenz **7a** → **9a** → **[8a]** → **6a**, in deren Verlauf zwei thermodynamisch stabile Rhodium(III)-Sauerstoff-Bindungen geknüpft werden. Es wird angenommen, daß auch hier intermediär **8a** auftritt.

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 **3–9**

| Verb. | ^{31}P | $^1J_{\text{RHP}}$ | $^2J_{\text{PC}}$ | $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})^{\text{a)}$ | $\nu(\text{C}\equiv\text{O})^{\text{a)}$ | $\nu(>\text{C}=\text{O})^{\text{a)}$ |
|--------------------------|-----------------|--------------------|-------------------|--|--|--------------------------------------|
| 3a | -38.5 (s) | | | 1114 sst ^{b)} | | |
| 3b ³⁹⁾ | -21.8 (s) | | | 1112 sst ^{b)} | | |
| 4a | 1.9 (d) | 139.6 | | 1119 st | | |
| 4b | 14.7 (d) | 143.3 | | 1104 sst | | |
| 5a | 29.7 (d) | 68.7 | | 1115 st | 2015 s | |
| 5b | 29.3 (d) | 71.7 | | 1101 st | 2034 st | |
| 6a ^{c)} | | | | 1075 sst | 1689 st | |
| 7a | | | | | 1957 st | |
| 7b | 20.5 (d) | 124.7 | | | 1982 st | |
| 8b ^{c)} | | | | 1112 sst | 1694 m | |
| | | | | 1072 s | | |
| 9a | 11.9 (d) | 77.9 | | | | |
| 9'a | 11.9 (dd) | 77.9 | 3.7 | | | |

^{a)} Fest/KBr. — ^{b)} Film. — ^{c)} $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR siehe Tab. 2.

Der Acylkomplex **8b** zeigt im IR-Spektrum zwei deutlich voneinander abgesetzte $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$ -Absorptionen (vgl. Tab. 1), die auf η^1 - bzw. chelatartige Bindung der Liganden $\text{P}^1\sim\text{O}$ bzw. $\text{P}^2\sim\text{O}$ (**3a, b**) zurückzuführen sind. Im Spektrum von **6a** beobachtet man dagegen nur eine langwellig verschobene Bande für $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$. Erwartungsgemäß zeichnen sich die IR-Spektren von **8b** und **6a** durch Acyl(>C=O)-Absorptionen aus^{17,18)}. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **8b** und **6a** sind durch typische ABX-Muster gekennzeichnet (vgl. Tab. 2). Die kleinen und bei beiden Verbindungen identischen $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten sprechen für zwei nichtäquivalente Ether-Phosphane in *cis*-Positionen¹⁹⁾. Der geringe *trans*-Effekt des koordinierten Ether-Sauerstoffatoms führt zu ungewöhnlich großen $^1J_{\text{RHP}}$ -Wechselwirkungskonstanten^{20,21)}, so daß eine Zuordnung der δ -Werte zu den einzelnen Phosphoratomen möglich ist. Während in **8b** das zum Iod *trans*-ständige P^2 -Atom eine für einen Chelat-Fünfring typische Tieffeldverschiebung¹⁴⁾ erfährt, ist der $^{31}\text{P}^1$ -Signalsatz im Vergleich zu **7b** praktisch lagekonstant, und die große $^1J_{\text{RHP}}$ -Kopplungskonstante deutet auf *trans*-Stellung zu einer Ether-Sauerstoff-Funktion hin. Dagegen sind im Spektrum von **6a** beide ^{31}P -Signalmuster tieffeldverschoben, entsprechend einer chelatartigen Verknüpfung der Liganden mit dem Zentralatom.

Die von **9'a** ausgehende Methylwanderung liefert den Acylkomplex **6'a**, dessen $^{31}\text{P}^1$ -Signalsatz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-

Tab. 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (THF, -40°C , chemische Verschiebungen δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz) von **6a, 6'a, 8b**

| Verb. | $^{31}\text{P}^1$ a) | $^{31}\text{P}^2$ b) | $^2J_{\text{PP}}$ | $^1J_{\text{RHP}}^{\text{a)}$ | $^1J_{\text{RHP}}^{\text{b)}$ | $^3J_{\text{PC}}^{\text{a)}$ |
|------------|----------------------|----------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| 6a | 48.0 (dd) | 43.9 (dd) | 19.3 | 163.8 | 134.5 | |
| 6'a | 47.8 (ddd) | 43.7 (dd) | 19.3 | 163.8 | 134.5 | 1.4 |
| 8b | 22.3 (dd) | 31.9 (dd) | 19.3 | 171.5 | 136.6 | |

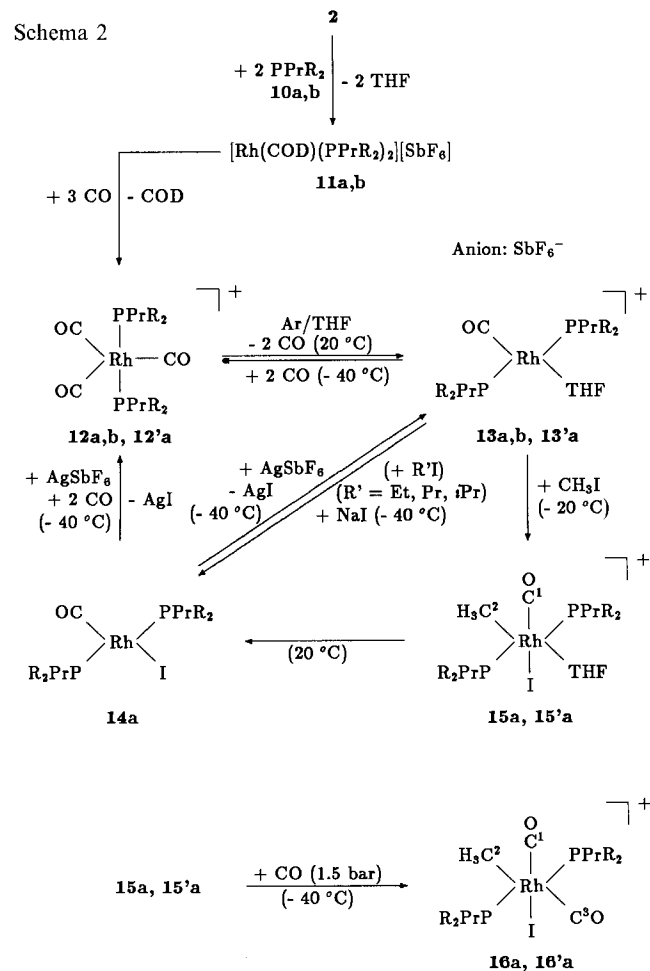
^{a)} P^1 *trans* zu O. — ^{b)} P^2 *trans* zu I.

Spektrum durch die zusätzliche $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplung eine weitere Aufspaltung erfährt (vgl. Tab. 2). Wegen zu geringer Auflösung weist das P^2 -Signal das gleiche Muster auf wie im Spektrum von **6a**.

Der Reaktionscyclus läßt sich gemäß Schema 1 für die Acyl-Komplexe **6a** und **8b** schließen. Unter CO-Gas kann bei 0 bzw. 20°C in THF/ H_2O GC-MS-analytisch Essigsäure und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch Rückbildung der Startkomplexe **5a, b** nachgewiesen werden. Vermutlich wird Acetylodid aus **8b** bzw. **6a** reaktiv eliminiert und anschließend zu Essigsäure hydrolysiert.

Einfluß der Triorganylphosphan-Liganden **11a, b** auf den Reaktionscyclus (Schema 2)

Der Zugang zu den farblosen, sich oberhalb -20°C rasch zersetzenden, kationischen Tricarbonylrhodium-Komplexen **12a, b** gelingt nach bekanntem Verfahren^{2,6)} durch Umsetzung von **2** mit den Liganden PPrR_2 (**10a, b**). Die Reaktion führt über die Spezies **11a, b**, aus denen COD im CO-Strom ausgetrieben wird. Eine Bestätigung für die Äquivalenz der drei CO- und der beiden Phosphanliganden und damit für den trigonal-bipyramidalen Aufbau von **12a, b**²²⁾ liefert die Umsetzung von **11a** mit 99.9proz. ^{13}C -angereichertem Kohlenmonoxid, die zu **12'a** führt. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erzeugt **12'a** das erwartete Dublett von Quartetts mit der für *cis*-Position der CO- und Phosphan-



liganden typischen ${}^2J_{PC}$ -Wechselwirkungskonstante (vgl. Tab. 3). Im ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **12'a** erscheinen die ${}^{13}\text{C}$ -Signale der CO-Liganden bei tiefem Feld als Dublett von Triplets²³⁾.

Tab. 3. ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (THF, -40°C ; chemische Verschiebungen δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz) sowie $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingungen (cm^{-1}) in den IR-Spektren von **11–16**

| Verb. | ${}^{31}\text{P}$ | ${}^{13}\text{C}$ | ${}^1J_{\text{RHP}}$ | ${}^1J_{\text{RAC}}$ | ${}^2J_{\text{PC}}^{\text{a)}$ | ${}^2J_{\text{PC}}^{\text{b)}$ | ${}^2J_{\text{CC}}$ | $\nu(\text{C}\equiv\text{O})^{\text{c)}$ |
|-------------|-------------------|--|----------------------|--|--------------------------------|--------------------------------|---|--|
| 11a | 2.1 (d) | | 138.4 | | | | | |
| 11b | 15.8 (d) | | 142.1 | | | | | |
| 12a | 26.2 (dq) | | 68.0 | | | | 2008 sst | |
| 12'a | 26.3 (dq) | 186.6 (dt) ^{a)} | 68.3 | 66.8 ^{a)} 14.4 ^{b)} | | | | |
| 12b | 29.6 (d) | | 70.6 | | | | 2017 m | |
| 13a | 13.4 (d) | | 114.5 | | | | 1956 sst ^{d)} | |
| 13'a | 13.8 (dd) | 190.2 (dt) ^{a)} | 114.4 | 78.5 ^{a)} 16.8 ^{b)} | | | | |
| 13b | 22.5 (d) | | 120.1 | | | | 1961 sst | |
| 14a | 9.9 (d) | | 111.9 | | | | 1959 sst | |
| 15a | 11.3 (dd) | | 77.0 | | | | 2043 sst | |
| 15'a | 13.3 (ddd) | 185.7 (ddd) ^{a)} 6.6 (ddt) ^{b)} | 77.1 | 65.4 ^{a)} 18.4 ^{b)} | 13.3 | 3.8 | 1.8 | |
| 16a | 7.8 (d) | | 81.2 | | | | 2059 sst ^{d)} 2036 st ^{d)} | |
| 16'a | 9.5 (dddd) | | 81.0 | | 10.9 4.5 ^{e)} | 2.6 | | |

^{a)} C^1 von ${}^{13}\text{CO}$ (vgl. Schema 2). — ^{b)} C^2 von ${}^{13}\text{CH}_3$ (vgl. Schema 2). — ^{c)} Fest/KBr. — ^{d)} THF. — ^{e)} C^3 von ${}^{13}\text{CO}$ (vgl. Schema 2).

Die CO-Abspaltung aus **12a,b**, die zu den Monocarbonylrhodium-Komplexen **13a,b** führt, verläuft unter den gleichen Bedingungen wie bei den entsprechenden (Ether-Phosphan)rhodium-Komplexen in Schema 1. Anstelle des Sauerstoffatoms der (Ether-Phosphan)-Liganden wird dasjenige von THF koordiniert^{22,24)}. Während der ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch kontrollierten Umwandlung **12a** \rightarrow **13a** ist kurzzeitig ein für eine $\text{Rh}(\text{CO})_2$ -Zwischenstufe sprechendes Dublett bei $\delta = 9.5$ mit einer ${}^1J_{\text{RHP}}$ -Kopplungskonstante von 92.6 Hz zu beobachten. Die IR- und ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten bestätigen die quadratisch-planare Anordnung für **13a,b** mit *trans*-Stellung der Phosphanliganden^{25–27)} (vgl. Tab. 3). Die ${}^{13}\text{CO}$ -isotopenmarkierte Verbindung **13'a** erzeugt im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum den für die zusätzliche ${}^2J_{\text{PC}}$ -Kopplung erwarteten Signalsatz. Hingegen weist das ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das gleiche Aufspaltungsmuster wie **12'a** auf. Der geringe *trans*-Effekt des THF-Sauerstoffatoms vergrößert jedoch gegenüber **12'a** die ${}^1J_{\text{RHC}}$ -Kopplungskonstante.

Während **13a** CH_3I bereits bei -20°C oxidativ addiert, führt die Einwirkung von CH_3I auf **13b** zur Zersetzung des Edukts. Bei dem ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch verfolgten Übergang **13a** \rightarrow **15a** taucht vorübergehend ein Dublett bei $\delta = 16.3$ (${}^1J_{\text{RHP}} = 86.9$ Hz) auf. Vermutlich stellt diese Zwischenstufe das Produkt der primären Addition eines undissoziierten CH_3I -Moleküls an **13a** dar, wie bereits mehrfach an anderen Beispielen gezeigt wurde^{28,29)}.

Zur genauen Konfigurationsaufklärung des Rhodium-(III)-Komplexes **15a** wurde **13'a** mit 99.9proz. ${}^{13}\text{C}$ -angereichertem CH_3I umgesetzt. Dabei entstehendes **15'a** enthält

mit zwei P-Atomen und zwei markierten C-Atomen in der Ligandensphäre und dem Rhodium als Zentralatom fünf NMR-aktive Kerne. Hinweis auf die Zusammensetzung von **15'a** geben die Aufspaltungsmuster der ${}^{31}\text{P}$ -, ${}^{13}\text{C}^1$ - und ${}^{13}\text{C}^2$ -Signale in den jeweiligen Spektren, während die verschiedenen Kopplungskonstanten auf die räumliche Anordnung der Liganden schließen lassen. Insbesondere in der geringen ${}^2J_{\text{CC}}$ -Wechselwirkung sehen wir eine Bestätigung für die *cis*-Stellung von CH_3 und CO ³⁰⁾. Ebenso weisen die ${}^2J_{\text{RhC}}$ -Spin-Spin-Kopplungen auf die *trans*-Paare CO/I und CH_3/THF ⁶⁾ hin (vgl. Tab. 3). Nachdem die gelben Methylrhodium(III)-Komplexe **15a** bzw. **15'a** und **9a** bzw. **9'a** NMR-spektroskopisch weitgehende Identität aufweisen, liegt der Schluß nahe, daß beide Komplextypen die gleiche Struktur besitzen, wobei THF in **15a**, **15'a** die Koordinationsstelle der fluktuierenden Etherreste in **9a**, **9'a** besetzt.

Bemerkenswerterweise ist **15a** auch unter energischeren Bedingungen zu keiner Methylgruppenwanderung befähigt. Dies steht in deutlichem Gegensatz zu den in Schema 1 angegebenen vergleichbaren Reaktionen mit (Ether-Phosphan)-Liganden. Unter vermutlicher reduktiver Eliminierung von CH_3F und Abspaltung von SbF_5 ^{28,31)} geht **15a** schon bei 20°C in den Rhodium(I)-Komplex **14a** über. Der durch das IR- und ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (vgl. Tab. 3) belegte Strukturtyp von **14a** ist bekannt^{28,32–34)}. Läßt man auf **14a** bei -40°C in THF unter CO-Gas AgSbF_6 einwirken, wird unter Schließung des Reaktionscyclus der Startkomplex **12a** zurückgebildet. Unter CO-Ausschluß entsteht dagegen der Monocarbonylrhodium(I)-Komplex **13a**. Mit NaI liefert **13a** in Umkehrung der Reaktion wieder **14a**.

Da nach theoretischen Berechnungen Et-, Pr- und *i*Pr-Gruppen leichter wandern als der CH_3 -Rest¹³⁾, wurde aus Vergleichsgründen der solvensstabilisierte, kationische Rhodium(I)-Komplex **13a** auch mit EtI , PrI und *i* PrI umgesetzt. Dabei findet jedoch keine oxidative Addition wie mit CH_3I statt. Als Reaktionsprodukt läßt sich nur der Iodrhodium(I)-Komplex **14a** nachweisen. EtI , PrI und *i* PrI lassen sich auch nicht an den (Ether-Phosphan)rhodium-Komplex **7a** oxidativ addieren (Schema 1). Neben Zersetzungsprodukten konnten in den ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren Signale gefunden werden, die auf eine zu **14a** analoge Verbindung schließen lassen.

Kürzlich wurde berichtet³⁵⁾ daß in Iridium-Komplexen eine Methylgruppenwanderung verhindert wird, wenn sich die CH_3 -Gruppe in *trans*-Stellung zu einem Sauerstoff-Donor-Liganden befindet. Dessen Austausch durch einen π -Akzeptor-Liganden (z. B. CO) behebt die Schwierigkeit. Aus diesem Grunde wurde der Methylrhodium-Komplex **15a** bei -40°C in THF einem CO-Druck von 1.5 bar ausgesetzt. Anstelle einer CH_3 -Wanderung tritt jedoch unter THF-Substitution Carbonylierung zum bereits sich oberhalb -30°C zersetzenden Dicarbonylrhodium(III)-Komplex **16a** ein.

Im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **16a** beobachtet man für die chemisch äquivalenten *trans*-Phosphane ein Dublett bei hohem Feld (vgl. Tab. 3). Zur Konfigurationsaufklärung wurde **16a** auch in Form von **16'a** dargestellt, das 99.9proz. ${}^{13}\text{C}$ -angereichertes Kohlenmonoxid und Methyljodid ent-

hält. Die *cis*-ständigen und chemisch nicht äquivalenten ^{13}C -Liganden führen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu einer Verdoppelung des ^{31}P -Signalsatzes im Vergleich zu **15'a** (vgl. Tab. 3). Neben der großen $^1J_{\text{RHP}}$ -Spin-Spin-Wechselwirkung erkennt man zwei unterschiedliche $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten der Carbonyl- ^{13}C -Atome und die sehr kleine *cis*- $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplung mit dem Methyl- ^{13}C -Atom. Die eindeutige *cis*-Stellung der CO-Liganden in **16a**, **16'a** stützt die für die Ausgangsverbindungen **15a**, **15'a** angegebene Struktur.

Vergleichende Betrachtung der in den Schemata 1 und 2 angegebenen Reaktionscyclen

Die in beiden Reaktionscyclen verwendeten Phosphanliganden-Paare **3a/10a** und **3b/10b** besitzen bezüglich der Basizität des Ankeratoms Phosphor und ihres sterischen Anspruchs nahezu übereinstimmende Eigenschaften. Während die beiden stark basischen und dadurch die positive Ladung am Rhodium ausgleichenden, sterisch weniger belastenden Alkylphosphane **3a** und **10a** die oxidative Addition von CH_3I an die quadratisch-planaren Monocarbonylrhodium(I)-Komplexe **7a** bzw. **13a** in nahezu gleichem Ausmaß begünstigen, ist bei dem je zwei Arylgruppen enthaltenden Liganden-Paar **3b/10b** nur der (Ether-Phosphan)rhodium-Komplex **7b** befähigt CH_3I oxidativ zu addieren. Die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen für die Umsetzungen von CH_3I mit **7a** bzw. **7b** sowie das voneinander abweichende Reaktionsverhalten von **13a** gegenüber **13b** belegen den Vorteil stark basischer und sterisch wenig anspruchsvoller Liganden^{36,37}. Ein Vergleich der beiden Ligandentypen **3a,b** und **10a** in den Reaktionscyclen verdeutlicht den Einfluß der (Ether-Phosphan)-Liganden **3a,b** auf die Methylgruppenwanderung. Der kinetisch stabile, mit **9a** nahezu übereinstimmende Methylrhodium(III)-Komplex **15a** geht schließlich durch Reduktion in den thermodynamisch stabilen Monocarbonylrhodium(I)-Komplex **14a** über. Im Gegensatz hierzu steuern die (Ether-Phosphan)-Liganden **3a,b** die Reaktion in Richtung der Acyl-Komplexe **8b** bzw. **6a**. Auch die bei CH_3 -Wanderung an ähnlichen, aber nicht (Ether-Phosphan)-Liganden enthaltenden Systemen beobachtete Schließung entstehender Koordinationslücken durch Dimerisierung über Halogenbrücken¹⁰⁻¹³ tritt bei **15a** nicht ein.

Überraschenderweise gelingt die oxidative Addition von EtI , PrI und $i\text{PrI}$ auch unter verschiedensten Bedingungen weder an die (Ether-Phosphan)-Komplexe **7a,b** noch an den Trialkylphosphan-Komplex **13a**.

Der von Kubota et al.³⁵ nachgewiesene Einfluß von in *trans*-Stellung befindlichen Liganden auf die Methylwanderung¹³ ließ sich am Dicarboxylrhodium(III)-Komplex **16a** nicht bestätigen.

Die hier gefundenen Ergebnisse stützen die Auffassung, daß die im vorgestellten Modellsystem (vgl. Schema 1) für die Methanolcarbonylierung verwendeten Ether-Phosphane neben der günstigen Donorqualität der Alkylphosphan-Komponente insbesondere durch ihre Fähigkeit zur Ausbildung von Rhodium-Sauerstoff-Chelatbindungen die einzelnen Elementarschritte unterstützen und für die Methyl-

wanderung eine thermodynamische Notwendigkeit darstellen.

Wir danken dem Bundesminister für Forschung und Technologie (BMFT), der Wacker-Chemie GmbH und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Der Degussa AG und der BASF Aktiengesellschaft sind wir für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien zu Dank verbunden.

Experimenteller Teil

Zur Reinigung von Kohlenmonoxid diente eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel³⁸. Alle Umsetzungen erfolgten unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter gereinigtem Argon oder Stickstoff. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und schutzgasgesättigt. Ether und THF wurden jeweils frisch über Natrium/Benzophenon destilliert. $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (**3b**) wurde nach Lit.³⁹, PPh_2Pr (**10b**) und $\text{PPr}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (**3a**) wurden analog Lit.³⁹ und PPr_3 (**10a**) analog Lit.⁴⁰ dargestellt.

Fast-Atom-Bombardment- und Felddesorptions-Massenspektren: Varian MAT 711 A (Nitrobenzylalkohol, 70 eV, 30°C bzw. 8 kV, 50°C). — IR-Spektren: Bruker IFS 48 und Beckman IR 12. — ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - 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/ D_2O oder 1proz. Phosphorsäure/ $[\text{D}_6]$ Aceton). — GC-MS-Spektren: Carlo Erba Instruments Fractovap 2900 mit Dünnfilm-Kapillarsäule DWAX, 0.25 μ , Länge 60 m und Finnigan MAT 112 S. — Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1104, 1106 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer, Modell 4000.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4a,b² aus 1, AgSbF₆ und 3a,b³⁹: Eine Lösung von 2.00 mmol AgSbF_6 und 0.90 mmol **1** in 15 ml THF wird ca. 2 min gerührt, anschließend filtriert (P4, Seesand) und zum Filtrat bei -40°C 3.6 mmol **3a,b** in 3 ml THF getropft. Es wird noch 1 h gerührt, dann bei -40°C das gelbe Produkt mit ca. 100 ml Ether langsam ausgefällt, abfiltriert (P4), zweimal mit je 5 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

1) (η^4 -1,5-Cyclooctadien)-*cis*-bis[(2-methoxyethyl)dipropylphosphan]rhodium(I)-hexafluoroantimonat (**4a**): Einwaage 444 mg (0.90 mmol) **1**, 687 mg (2.00 mmol) AgSbF_6 und 635 mg (3.6 mmol) **3a**. Ausb. 1022 mg (71%), Zers.-P. 54°C . — IR (fest/KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 660$ sst (SbF_6). — MS (FAB): $m/z = 563$ (4%) [$\text{M} - \text{SbF}_6$].

$\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{RhSb}$ (799.3)

Ber. C 39.07 H 6.81 F 14.26 Rh 12.87

Gef. C 38.48 H 6.75 F 14.93 Rh 12.23

2) (η^4 -1,5-Cyclooctadien)-*cis*-bis[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan]rhodium(I)-hexafluoroantimonat (**4b**): Einwaage 444 mg (0.90 mmol) **1**, 687 mg (2.00 mmol) AgSbF_6 und 880 mg (3.6 mmol) **3b**. Ausb. 1296 mg (77%), Zers.-P. 65°C . — IR (fest/KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 658$ sst (SbF_6). — MS (FD): $m/z = 699$ [$\text{M} - \text{SbF}_6$].

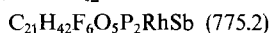
$\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{RhSb}$ (935.4)

Ber. C 48.80 H 4.96 F 12.19 Rh 11.00

Gef. C 49.57 H 5.39 F 12.50 Rh 10.86

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 5a,b aus 4a,b und CO: Durch eine Suspension von 0.35 mmol **4a,b** in 3 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, abfiltriert (P4), zweimal mit je 5 ml kaltem Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

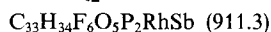
3) *Tricarbonyl-trans-bis[(2-methoxyethyl)dipropylphosphan]rhodium(I)-hexafluoroantimonat (5a)*: Einwaage 280 mg (0.35 mmol) **4a**. Ausb. 187 mg (69%), Zers. > 0°C. — IR (fest/KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 663 sst (SbF₆). — MS (FD): m/z = 483 [M - 2 CO, - SbF₆], 455 [M - 3 CO, - SbF₆].



Ber. C 32.54 H 5.46 F 14.71 Rh 13.28

Gef. C 32.16 H 5.21 F 14.29 Rh 12.98

4) *Tricarbonyl-trans-bis[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan]rhodium(I)-hexafluoroantimonat (5b)*: Einwaage 327 mg (0.35 mmol) **4b**. Ausb. 207 mg (65%), Zers. > 0°C. — IR (fest/KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 658 sst (SbF₆). — MS (FD): m/z = 619 [M - 2 CO, - SbF₆], 591 [M - 3 CO, - SbF₆].

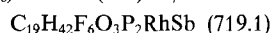


Ber. C 43.54 H 3.76 F 12.51 Rh 11.29

Gef. C 42.99 H 4.76 F 13.59 Rh 11.73

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 7a, b aus 5a, b: Durch eine Lösung von 0.20 mmol **5a, b** in 2 ml THF leitet man bei 20°C 20 min Argon. **7a, b** werden bei 0°C mit ca. 20 ml *n*-Pentan ausgefällt, abfiltriert (P4), zweimal mit je 2 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

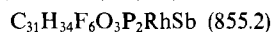
5) *Carbonyl-trans-bis[(2-methoxyethyl)dipropylphosphan-P; O', P']-rhodium(I)-hexafluoroantimonat (7a)*: Einwaage 155 mg (0.20 mmol) **5a**. Ausb. 112 mg (78%), Zers. > 30°C. — IR (fest/KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 662 sst (SbF₆). — MS (FD): m/z = 483 [M - SbF₆].



Ber. C 31.73 H 5.89 F 15.85 Rh 14.31

Gef. C 31.47 H 5.75 F 15.29 Rh 14.52

6) *Carbonyl-trans-bis[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan-P; O', P']-rhodium(I)-hexafluoroantimonat (7b)*: Einwaage 182 mg (0.20 mmol) **5b**. Ausb. 130 mg (76%), Zers. > 30°C. — IR (fest/KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 658 sst (SbF₆). — MS (FD): m/z = 619 [M - SbF₆].

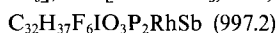


Ber. C 43.54 H 4.01 F 13.33 Rh 12.03

Gef. C 43.31 H 4.23 F 13.55 Rh 12.58

7) *a-Carbonyl-f-iodo-b,ed-bis[(2-methoxyethyl)dipropylphosphan-P; O', P']-c-methylrhodium(III)-hexafluoroantimonat (9a, 9'a)*: Eine Lösung von 108 mg (0.15 mmol) **7a** in 2.0 ml THF wird mit 0.1 ml CH₃I bzw. ¹³CH₃I (99.9% ¹³C) bei -30°C 12 h gerührt. Die Lösung wird ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch untersucht (vgl. Tab. 1).

8) *a-Acetyl-b-iodo-c,ed-bis[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan-P; O', P']-rhodium(III)-hexafluoroantimonat (8b)*: Eine Lösung von 128 mg (0.15 mmol) **7b** in 2.0 ml THF wird mit 0.1 ml CH₃I bei 20°C gerührt. Nach 3 d werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt, und der Rückstand wird zweimal mit je 2 ml *n*-Pentan gewaschen, wobei der gelbe Acylkomplex **8b** analysenrein anfällt. Ausb. 133 mg (89%), Zers.-P. 73°C. — IR (fest/KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 658 sst (SbF₆). — MS (FD): m/z = 761 [M - SbF₆], 733 [M - CO, - SbF₆], 619 [M - CH₃, - I, - SbF₆].

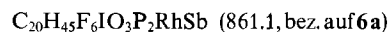


Ber. C 38.55 H 3.74 F 11.43 I 12.73 Rh 10.32

Gef. C 38.13 H 4.06 F 11.80 I 13.16 Rh 11.02

9) *a-Acetyl-b-iodo-fc,ed-bis[(2-methoxyethyl)dipropylphosphan-O, P]-rhodium(III)-hexafluoroantimonat (6a, 6'a)*: Eine Lösung von 108 mg (0.15 mmol) **7a** in 2.0 ml THF wird mit 0.1 ml CH₃I bzw. ¹³CH₃I (99.9% ¹³C) bei -30°C gerührt. Nach 2 d werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt, und der Rückstand wird zweimal mit je 2 ml *n*-Pentan gewaschen, wobei der gelbe Acylkomplex analysenrein anfällt. Ausb. 116 mg (90%), Zers.-P. 103°C. — IR (fest/KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 659 sst (SbF₆). — MS (FD): m/z = 625 [M -

SbF₆], 582 [M - COCH₃, - SbF₆], 483 [M - CH₃, - I, - SbF₆].



Ber. C 27.90 H 5.27 F 13.24 I 14.74 Rh 11.95

Gef. C 27.74 H 5.41 F 13.62 I 15.05 Rh 12.33

10) *Rückreaktion von 6a bzw. 8b zu 5a, b*: 86 mg (0.10 mmol) **6a** bzw. 100 mg (0.10 mmol) **8b** werden in 2 ml THF und 30 μ l H₂O unter CO-Gas bei 0 bzw. 20°C 30 min gerührt. Die Lösung wird ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch (entspricht **5a, b**; vgl. Tab. 1) und GC-MS-analytisch (Essigsäure) untersucht.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 11a, b aus 2⁴¹) und 10a, b: Zu einer Lösung von 1.80 mmol **2** in 15 ml THF werden bei -40°C 3.6 mmol **10a, b** in 3 ml THF getropft. Es wird noch 1 h gerührt, dann bei -40°C das gelbe Produkt mit ca. 100 ml Ether langsam ausgefällt, abfiltriert (P4), zweimal mit je 5 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

11) (η^4 -1,5-Cyclooctadien)-cis-bis(tripropylphosphan)rhodium(I)-hexafluoroantimonat (**11a**): Einwaage 1.80 mmol **2** und 577 mg (3.6 mmol) **10a**. Ausb. 1077 mg (78%), Zers.-P. 121°C. — IR (fest/KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 656 sst (SbF₆). — MS (FD): m/z = 531 [M - SbF₆].



Ber. C 40.70 H 7.09 F 14.86 Rh 13.41

Gef. C 41.22 H 7.39 F 15.31 Rh 13.29

12) (η^4 -1,5-Cyclooctadien)-cis-bis(diphenylpropylphosphan)rhodium(I)-hexafluoroantimonat (**11b**): Einwaage 1.80 mmol **2** und 822 mg (3.6 mmol) **10b**. Ausb. 1350 mg (83%), Zers.-P. 146°C. — IR (fest/KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 657 sst (SbF₆). — MS (FD): m/z = 667 [M - SbF₆].

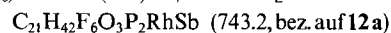


Ber. C 50.52 H 5.13 F 12.62 Rh 11.39

Gef. C 50.00 H 5.13 F 12.96 Rh 11.67

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 12a, b, 12'a aus 11a, b und CO bzw. ¹³CO: Durch eine Suspension von 0.35 mmol **11a, b** in ca. 3 ml THF leitet man bei -40°C solange CO bzw. ¹³CO (99.9% ¹³C), bis **11a, b** vollständig gelöst und die Lösungen farblos geworden sind. **12a, b** werden bei -40°C mit 50 ml *n*-Pentan langsam ausgefällt, abfiltriert (P4), zweimal mit je 5 ml kaltem Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

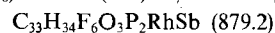
13) *Tricarbonyl-trans-bis(tripropylphosphan)rhodium(I)-hexafluoroantimonat (12a, 12'a)*: Einwaage 269 mg (0.35 mmol) **11a**. Ausb. 190 mg (73%), Zers. > -20°C. — IR (fest/KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 661 sst (SbF₆). — MS (FD): m/z = 451 [M - 2 CO, - SbF₆].



Ber. C 33.94 H 5.70 F 15.34 Rh 13.85

Gef. C 34.31 H 6.25 F 15.31 Rh 13.21

14) *Tricarbonyl-trans-bis(diphenylpropylphosphan)rhodium(I)-hexafluoroantimonat (12b)*: Einwaage 316 mg (0.35 mmol) **11b**. Ausb. 197 mg (64%), Zers. > -20°C. — IR (fest/KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 658 sst (SbF₆). — MS (FD): m/z = 587 [M - 2 CO, - SbF₆].



Ber. C 45.08 H 3.90 F 12.97 Rh 11.70

Gef. C 45.27 H 4.21 F 12.54 Rh 11.21

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 13a, b, 13'a aus 12a, b, 12'a: Durch eine Lösung von 0.20 mmol **12a, b, 12'a** in 2 ml THF leitet man bei 20°C 20 min Argon.

15) *Carbonyl(tetrahydrofuran)-trans-bis(tripropylphosphan)rhodium(I)-hexafluoroantimonat (13a, 13'a)*: Einwaage 149 mg (0.20 mmol) **12a, 12'a**. — MS (FD): m/z = 451 [M - THF, - SbF₆]. — ¹H-NMR ([D₆]Aceton, -40°C): δ = 1.9, 3.9 (m). — Weitere spektroskop. Charakterisierung s. Tab. 3.

16) *Carbonyl-trans-bis(diphenylpropylphosphan)rhodium(I)-hexafluoroantimonat (13b)*: Einwaage 176 mg (0.20 mmol) **12b**. — MS (FD): $m/z = 587$ [$M - \text{THF}, - \text{SbF}_6$]. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, -40°C): $\delta = 2.0, 3.9$ (m). — Weitere spektroskop. Charakterisierung s. Tab. 3.

17) *a-Carbonyl-f-iodo-b-methyl-d-(tetrahydrofuran)-ce-bis(tripropylphosphan)rhodium(III)-hexafluoroantimonat (15a, 15'a)*: Eine Lösung von 152 mg (0.20 mmol) **13a, 13'a** in 2.0 ml THF wird mit 0.1 ml CH_3I bzw. $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ (99.9% ^{13}C) bei -20°C gerührt. Nach 2 d entfernt man die flüchtigen Bestandteile i. Vak. und erhält den gelben Komplex **15a** quantitativ und analysenrein. Zers. $>15^\circ\text{C}$. — IR (fest/KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 658$ sst (SbF_6). — MS (FD): $m/z = 578$ [$M - \text{CH}_3, - \text{THF}, - \text{SbF}_6$]. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, -40°C): $\delta = 1.5, 3.8$ (m).

$\text{C}_{24}\text{H}_{53}\text{F}_6\text{IO}_2\text{P}_2\text{RhSb}$ (901.2, bez. auf **15a**)

Ber. C 31.99 H 5.93 F 12.65 I 14.08 Rh 11.42

Gef. C 31.71 H 5.69 F 13.01 I 14.27 Rh 11.93

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von **14a**

a) Aus **15a**: Eine Lösung von 0.15 mmol **15a** in 2 ml THF wird 1 h bei 20°C gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der Rückstand zweimal mit je 2 ml *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

b) Aus **13a** und NaI: Eine Lösung von 0.10 mmol **13a** und 0.11 mmol NaI in 2 ml THF wird 30 min bei 20°C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt, der Rückstand mehrmals mit je 2 ml Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

c) Aus **13a** und R'I (R' = Et, Pr, *i*Pr): Eine Lösung von 0.10 mmol **13a** in 2 ml THF wird bei 20°C mit 0.5 ml EtI (5 d), PrI (5 d) oder *i*PrI (1 h) gerührt. Die Lösungen werden anschließend massen-, IR- und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch vermessen.

18) *Carbonyl-iodo-trans-bis(tripropylphosphan)rhodium(I) (14a)*: Methode a): Einwaage 135 mg (0.15 mmol) **15a**. Ausb. 79 mg (91%), Zers.-P. 103°C . — MS (FD): $m/z = 587$ [M^+]. — Methode b): Einwaage 0.10 mmol **13a**. Ausb. 52 mg (90%), Zers.-P. 106°C . — MS (FD): $m/z = 578$ [M^+]. — Methode c): Einwaage 0.10 mmol **13a**. — MS (FD): $m/z = 578$ [M^+]. — IR (THF, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1954$ sst (CO). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, -30°C): $\delta = 9.8$ (d, $J_{\text{RHP}} = 111.9$ Hz) (vgl. auch Tab. 3).

$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{IO}_2\text{P}_2\text{Rh}$ (578.3)

Ber. C 39.46 H 7.32 I 21.95 Rh 17.80

nach a) Gef. C 39.64 H 7.56 I 21.22 Rh 17.31

nach b) Gef. C 39.09 H 7.12 I 22.27 Rh 17.12

19) *Rückreaktion von 14a zu 12a bzw. 13a*: Eine Lösung von 58 mg (0.10 mmol) **14a** und 38 mg (0.11 mmol) AgSbF_6 in 3 ml THF wird bei -40°C 5 min gerührt und anschließend filtriert (P4, Seesand). Unter CO-Gas entsteht **12a**, während sich unter Ausschluß von CO **13a** bildet. Die Lösungen werden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht (vgl. Tab. 3).

20) *ab-Dicarbonyl-d-iodo-f-methyl-ce-bis(tripropylphosphan)rhodium(III)-hexafluoroantimonat (16a, 16'a)*: Eine Lösung von 135 mg (0.15 mmol) **15a, 15'a** in 2.0 ml THF wird bei -40°C CO- bzw. ^{13}CO -Gas (99.9% ^{13}C) von 1.5 bar ausgesetzt. Es wird 30 min gerührt, dann werden die Lösungen IR-, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht (s. Tab. 3). Zers. $>-30^\circ\text{C}$.

CAS-Registry-Nummern

1: 12092-47-6 / 2: 38816-43-2 / 3a: 123858-30-0 / 3b: 68899-50-3 / 4a: 123880-98-8 / 4b: 123880-99-9 / 5a: 123881-01-6 / 5b: 123881-

03-8 / 6a: 123881-15-2 / 6'a: 123881-17-4 / 7a: 123881-05-0 / 7b: 123881-07-2 / 8b: 123881-13-0 / 9a: 123881-09-4 / 9'a: 123881-11-8 / 10a: 2234-97-1 / 10b: 7650-84-2 / 11a: 123880-94-4 / 11b: 123880-96-6 / 12a: 123881-38-9 / 12'a: 123881-34-5 / 12b: 123881-36-7 / 13a: 123881-19-6 / 13'a: 123881-23-2 / 13b: 123881-21-0 / 14a: 123881-28-7 / 15a: 123881-25-4 / 15'a: 123881-27-6 / 16a: 123881-30-1 / 16'a: 123881-32-3

¹⁾ XXII. Mitteilung: E. Lindner, A. Bader, E. Glaser, P. Wegner, *J. Mol. Catal.*, im Erscheinen.

²⁾ E. Lindner, B. Andres, *Chem. Ber.* **121** (1988) 829.

³⁾ I. Wender, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **26** (1984) 303.

⁴⁾ D. Forster, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 846.

⁵⁾ E. Lindner, H. Rauleder, C. Scheytt, H. A. Mayer, W. Hiller, R. Fawzi, P. Wegner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 632.

⁶⁾ E. Lindner, B. Andres, *Chem. Ber.* **120** (1987) 761.

⁷⁾ E. Lindner, S. Meyer, P. Wegner, B. Karle, A. Sickinger, B. Steger, *J. Organomet. Chem.* **335** (1987) 59.

⁸⁾ E. Lindner, U. Schober, E. Glaser, H. Norz, P. Wegner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 1527.

⁹⁾ E. Lindner, H. A. Mayer, P. Wegner, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2616; L. Horner, G. Simons, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 497.

¹⁰⁾ M. J. Doyle, A. Mayanza, J.-J. Bonnet, P. Kalk, R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.* **146** (1978) 293.

¹¹⁾ H. C. Clark, K. J. Reimer, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 2133.

¹²⁾ M. A. Bennett, J. C. Jeffery, G. B. Robertson, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 330.

¹³⁾ H. Berke, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 7224.

¹⁴⁾ P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **81** (1981) 229.

¹⁵⁾ B. R. James, R. H. Morris, K. J. Reimer, *Can. J. Chem.* **55** (1977) 2353.

¹⁶⁾ G. Becker, *Diplomarbeit*, Univ. Tübingen, 1985.

¹⁷⁾ M. A. Bennett, J. C. Jeffery, G. B. Robertson, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 323.

¹⁸⁾ H. D. Emsall, E. M. Hyde, C. E. Jones, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1980.

¹⁹⁾ J. M. Brown, L. R. Canning, *J. Organomet. Chem.* **267** (1984) 179.

²⁰⁾ M. Bressan, F. Morandini, P. Rigo, *Inorg. Chim. Acta* **77** (1983) L 139.

²¹⁾ D. A. Slack, I. Greveling, M. C. Baird, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 3125.

²²⁾ R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 2397.

²³⁾ J. A. Long, T. B. Marder, P. E. Behnken, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2979.

²⁴⁾ A. J. Deeming, I. P. Rothwell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1259.

²⁵⁾ S. Franks, F. R. Hartley, *Inorg. Chim. Acta* **47** (1981) 235.

²⁶⁾ R. Uson, L. A. Oro, M. A. Ciriano, F. J. Lahoz, M. C. Bello, *J. Organomet. Chem.* **234** (1982) 205.

²⁷⁾ P. S. Pregosin, R. W. Kunz, *NMR, Basic Principles and Progress*, S. 110, Verlag Springer, Berlin 1979.

²⁸⁾ D. N. Lawson, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1733.

²⁹⁾ R. J. Kulawiec, R. H. Crabtree, *Organometallics* **7** (1988) 1891.

³⁰⁾ B. E. Mann, *Adv. Organomet. Chem.* **12** (1974) 135.

³¹⁾ K. A. Bernard, J. D. Atwood, *Organometallics* **8** (1989) 795.

³²⁾ I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. Magn. Reson.* **46** (1982) 525.

³³⁾ L. Vallarino, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2287.

³⁴⁾ J. V. Kingston, G. R. Scollary, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31** (1969) 2557.

³⁵⁾ M. Kubota, T. M. McClesky, R. K. Hayashi, C. G. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7569.

³⁶⁾ S. Franks, F. R. Hartley, J. R. Chipperfield, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3238.

³⁷⁾ M. N. Golovin, Md. M. Rahman, J. E. Belmonte, W. P. Giering, *Organometallics* **4** (1985) 1981.

³⁸⁾ H. L. Krauss, *Nachr. Chem. Tech.* **16** (1968) 260.

³⁹⁾ S. Meyer, *Dissertation*, Univ. Tübingen, 1987.

⁴⁰⁾ K. Sasse in *Methoden der organischen Chemie* (J. Houben, T. Weyl, E. Müller, Hrsg.), Bd. 12/1, S. 32, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1963.

⁴¹⁾ M. Valderrama, M. Scotti, E. Prati, *J. Chem. Res. (S)* **1985**, 326.

[269/89]