

*Journal of Organometallic Chemistry*, 391 (1990) C37–C40  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21078PC

Preliminary communication

## Neuartige basische Liganden für die homogenkatalytische Methanolcarbonylierung

### XXX \*. (Dioxanylmethyl)phosphanrhodium-Komplexe als Modellverbindungen in der Methanolcarbonylierung

Ekkehard Lindner \* und Erhard Glaser

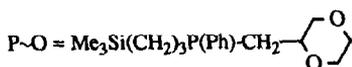
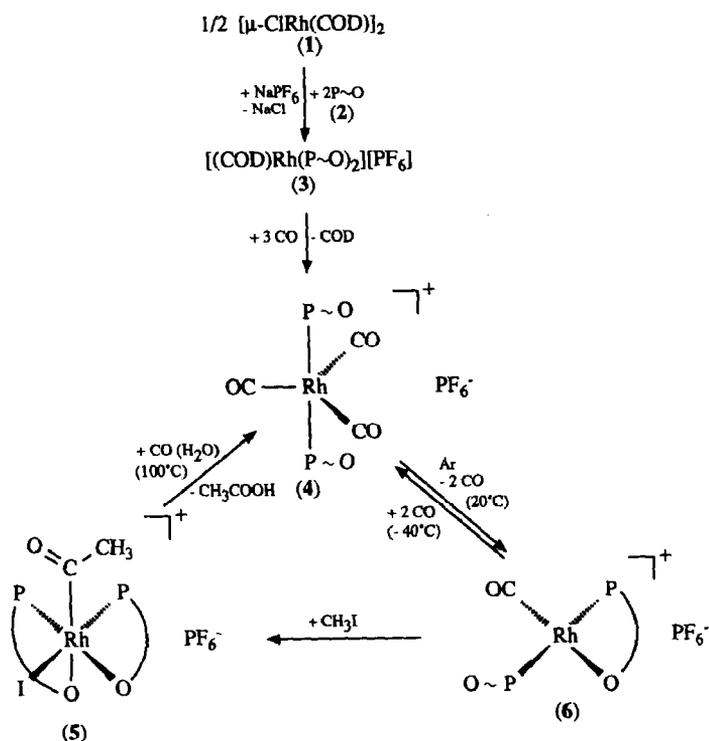
*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen (B.R.D.)*  
 (Eingegangen den 23. Mai 1990)

#### Abstract

The cationic complex  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{P}\sim\text{O})_2][\text{PF}_6]$  (**3**) is obtained from  $[\mu\text{-ClRh}(\text{COD})_2]$  (**1**),  $\text{NaPF}_6/\text{acetone}$  and the ligand  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$  (**2**). In **3** COD is displaced by CO to form  $[\text{trans}(\text{P}\sim\text{O})_2\text{Rh}(\text{CO})_3][\text{PF}_6]$  (**4**). **4** readily eliminates carbon monoxide to form the complex  $[\text{trans}(\text{P}\sim\text{O})(\text{P}\text{O})\text{Rh}(\text{CO})][\text{PF}_6]$  (**6**). The reaction is reversible. With rapid methyl migration oxidative addition of  $\text{CH}_3\text{I}$  to **6** affords the acyl complex  $[\text{cis}(\text{P}\text{O})_2\text{Rh}(\text{I})(\text{COCH}_3)][\text{PF}_6]$  (**5**) containing two Rh–O bonds. Heating of **5** 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 **4**. The “opening and closing mechanism” of the dioxanylmethyl phosphane promotes the formation of the complexes within the reaction cycle.

In der Methanol(hydro)carbonylierung erwiesen sich Ether-Phosphane als Steuerliganden selektivitätssteigernd in Richtung Acetaldehyd und Ethylidendiacetat [2,3]. Bei Hochdruckreaktionen zeigte sich die Überlegenheit dioxanhaltiger Liganden gegenüber anderen Ether-Phosphanen bezüglich Umsatz und Selektivität [4,5]. Der von uns kürzlich vorgestellte Reaktionszyklus mit modellhaftem Charakter [6,7] für die Methanolcarbonylierung zu Essigsäure [8,9] läßt sich auch unter Verwendung von Silylalkyl(ether-phosphanen) [10] verwirklichen, in denen der für die Teilschritte oxidative Addition von Methyljodid, Methylgruppenwanderung und reductive Eliminierung von Acetyljodid wichtige Sauerstoffdonor in einem Dioxan-

\* Für XXIX. Mitteilung siehe Lit. 1.



Schema 1

rest enthalten ist. Dieser Ligandentyp unterscheidet sich außerdem von entsprechenden kieselgelfixierten Ether-Phosphanen nur im Ersatz des Trägermaterials durch eine Methylgruppe.

Der als Vorstufe für den Reaktionscyclus dienende Silylalkyl(ether-phosphan)-rhodium-Komplex 3 bildet sich bei der Umsetzung von  $[(\mu\text{-ClRh}(\text{COD})_2)_2]$  (1) mit dem Liganden 2 in Gegenwart von  $\text{NaPF}_6$  (Schema 1). Die nur in Lösung IR- und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch (vgl. Tab. 1) nachweisbare Tricarbonylspezies 4 erhält man durch Austreiben von COD aus dem Rhodium-Komplex 3 mit CO in

Tabelle 1

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ,  $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz) und charakteristische IR-Valenzschwingungen ( $\text{cm}^{-1}$ ) in den Spektren von 3–6

	$\delta^a$	$^1J(\text{RhP})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})^b$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O}), \nu(>\text{C}=\text{O})^b$
3	5.8 (d)	141.8	1104sst	
4	25.9 (d), 26.7 (d),	70.9		2081s <sup>c</sup>
	27.5 (d), 28.2 (d),	70.9		2032sst <sup>c</sup>
	28.8 (d), 29.5 (d)	70.9		2016sst <sup>c</sup>
5	27–44 (m)		1074sst	1693st
6	16.6 (d)	123.5	1105sst	1989sst

<sup>a</sup> Ext. Standard 1 proz. Phosphorsäure/ $[d^6]$ Aceton. <sup>b</sup> In KBr. <sup>c</sup> In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Dichlormethan bei  $-40^{\circ}\text{C}$ . Leitet man durch eine  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von **4** bei  $20^{\circ}\text{C}$  Argon, so bildet sich unter CO-Verlust der Monocarbonylrhodium-Komplex **6**. In den spektroskopischen Daten stimmt **6** (vgl. Tab. 1) mit ähnlichen Komplexen [6,7] überein und zeigt wie diese fluktuierendes Verhalten des Etherrestes, das selbst bei  $-80^{\circ}\text{C}$  nicht eingefroren werden kann. Im IR-Spektrum von **6** tritt eine charakteristische intensive CO-Absorption auf. Nach oxidativer Addition von  $\text{CH}_3\text{I}$  an **6** findet eine rasche Methylwanderung und anschließend die Knüpfung einer zweiten Rhodium-Sauerstoff-Bindung statt. Wahrscheinlich bildet sich der Acylcarbonylrhodium-Komplex **5** über die mit ähnlichen (Ether-Phosphan)-Liganden kürzlich nachgewiesenen Zwischenstufen [6]. Im IR-Spektrum von **5** erscheint entsprechend der chelatartigen Bindung beider (Ether-Phosphan)-Liganden nur *eine* langwellig verschobene Bande für  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$  (vgl. Tab. 1) [11]. Außerdem ist das IR-Spektrum von **5** durch eine Keto- $(>\text{C}=\text{O})$ -Absorption charakterisiert [12,13]. Die vier Asymmetriezentren im dioxanhaltigen Komplex **5** führen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu einem nicht aufgelösten Multipllett.

Der Reaktionscyclus läßt sich gemäß Schema 1 schließen. Unter CO-Atmosphäre kann mit **5** bei  $100^{\circ}\text{C}$  in Dioxan GC-MS-analytisch Essigsäure nachgewiesen werden. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man die Rückbildung des Startkomplexes **4**. Vermutlich wird Acetyliodid aus **5** reduktiv eliminiert und anschließend zu Essigsäure hydrolysiert.

## Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden in gereinigter Argonatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel waren getrocknet und Argon-gesättigt.

( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-*cis*-bis[(1,4-dioxanyl-2-methyl)phenyl(3-trimethylsilylpropyl)phosphan]rhodium(I)-hexafluorophosphat (**3**). Zu einer Lösung von 151 mg (0.9 mmol)  $\text{NaPF}_6$  und 197 mg (0.4 mmol) **1** in 10 ml Aceton tropft man unter Rühren innerhalb 5 min bei  $-40^{\circ}\text{C}$  519 mg (1.6 mmol) **2** in 5 ml Aceton. Nach 1 h wird das Solvens abgezogen und durch 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ersetzt. Nach Abfiltrieren (P4) von  $\text{NaCl}$  engt man die Lösung im Vakuum auf 2 ml ein und fällt das gelbe Produkt bei  $-40^{\circ}\text{C}$  langsam mit ca. 100 ml n-Pentan aus. **3** wird abfiltriert (P4), mit 10 ml n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 641 mg (78%). Zers.-P.  $62^{\circ}\text{C}$ . IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 842 sst ( $\nu(\text{PF}_6)$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-40^{\circ}\text{C}$ , ppm):  $\delta$  -145.4 (sept,  $^1J(\text{PF})$  711.4 Hz;  $\text{PF}_6$ ). (Gef.: C, 49.47; H, 7.26; F, 11.10; Rh, 10.53; Molmasse massenspektrometr. (FAB), 859 (Kation).  $\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{F}_6\text{O}_4\text{P}_3\text{RhSi}_2$  ber.: C, 50.19; H, 7.02; F, 11.34; Rh, 10.24%. Molmasse 1027.9).

Tricarbonyl-*trans*-bis[(1,4-dioxanyl-2-methyl)phenyl(3-trimethylsilylpropyl)phosphan]rhodium(I)-hexafluorophosphat (**4**). Durch eine Lösung von 411 mg (0.4 mmol) **3** in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  leitet man bei  $-40^{\circ}\text{C}$  solange CO (ca. 10 min), bis die Lösung farblos geworden ist. Die Messungen erfolgen unter CO-Atmosphäre.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-40^{\circ}\text{C}$ , ppm):  $\delta$  -145.3 (sept,  $^1J(\text{PF})$  711.4 Hz;  $\text{PF}_6$ ).

Carbonyl-*trans*-bis[(1,4-dioxanyl-2-methyl)phenyl(3-trimethylsilylpropyl)phosphan-*P*; *O'*, *P'*]rhodium(I)-hexafluorophosphat (**6**). Durch eine Lösung von 411 mg (0.4 mmol) **4** in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  leitet man bei  $20^{\circ}\text{C}$  30 min Argon. **6** wird bei  $-40^{\circ}\text{C}$  mit 50 ml n-Pentan ausgefällt, abfiltriert (P4), mit 10 ml n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 269 mg (71%). Zers.-P.  $> 35^{\circ}\text{C}$ . IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):

843 sst ( $\nu(\text{PF}_6)$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-50^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$   $-145.4$  (sept,  $^1J(\text{PF})$  711.4 Hz;  $\text{PF}_6$ ). (Gef.: C, 44.64; H, 6.44; F, 12.02; Rh, 11.53; Molmasse massenspektrometr. (FAB), 779 (Kation).  $\text{C}_{35}\text{H}_{58}\text{F}_6\text{O}_5\text{P}_3\text{RhSi}_2$  ber.: C, 45.45; H, 6.32; F, 12.33; Rh, 11.13%; Molmasse, 924.8).

*a*-Acetyl-*b*-iodo-*fc,ed*-bis[(1,4-dioxanyl-2-methyl)phenyl(3-trimethylsilylpropyl)-phosphan-*O,P*]rhodium(III)-hexafluorophosphat (**5**). Eine Lösung von 185 mg (0.2 mmol) **6** in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit 0.1 ml  $\text{CH}_3\text{I}$  bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Nach 5 h werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird dreimal mit je 3 ml *n*-Pentan gewaschen, wobei der gelbe Acylkomplex **5** analysenrein anfällt. Ausbeute 196 mg (92%). Zers.-P.  $107^\circ\text{C}$ . IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 841 sst ( $\nu(\text{PF}_6)$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-40^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$   $-145.2$  (sept,  $^1J(\text{PF})$  711.4 Hz;  $\text{PF}_6$ ). (Gef.: C, 41.10; H, 6.17; F, 11.34; I, 10.76; Rh, 9.98; Molmasse massenspektrometr. (FAB), 921 (Kation).  $\text{C}_{36}\text{H}_{61}\text{F}_6\text{IO}_5\text{P}_3\text{RhSi}_2$  ber.: C, 40.53; H, 5.76; F, 10.69; I, 11.90; Rh, 9.65%; Molmasse 1066.8).

*Rückreaktion von 5 zu 4*. 1,7 mg (0.1 mmol) **5** wird in 2 ml Dioxan unter CO-Gas bei  $100^\circ\text{C}$  1 h gerührt. Die Lösung wird  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch (entspricht **4**, vgl. Tab. 1) und GC-MS-analytisch (Essigsäure) untersucht.

*Spektren, Elementaranalysen*. Fast-Atomic-Bombardment-Massenspektren: Varian MAT 711A (Nitrobenzylalkohol, 70 eV,  $30^\circ\text{C}$ ). IR-Spektren: Bruker IFS 48.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP80 (32.39 MHz; ext. Standard 1 proz. Phosphorsäure/ $d^6$ Aceton). GC-MS: Carlo Erba Instruments Fractovap 2900 mit Dünnschicht-Quarz-Kapillarsäule DWAX,  $0.25\ \mu$ , Länge 60 m und Finnigan MAT 112 S. Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1106 und Perkin-Elmer, Modell 4000 Atomabsorptions-Spektrophotometer.

**Dank.** 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 Förderung dieser Arbeit. Der Degussa und der BASF Aktiengesellschaft sind wir für die Überlassung wertvoller Ausgangschemikalien zu Dank verpflichtet.

## Literatur

- 1 E. Lindner, E. Glaser, H.A. Mayer und P. Wegner, *J. Organomet. Chem.*, JOM 21080 (im Druck).
- 2 E. Lindner, S. Meyer, P. Wegner, B. Karle, A. Sickinger und B. Steger, *J. Organomet. Chem.*, 335 (1987) 59.
- 3 E. Lindner, U. Schober, E. Glaser, H. Norz und P. Wegner, *Z. Naturforsch.*, B 42 (1987) 1527.
- 4 E. Lindner, A. Sickinger und P. Wegner, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 75.
- 5 E. Lindner, J.-P. Reber und P. Wegner, Publikation in Vorbereitung.
- 6 E. Lindner und H. Norz, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 459.
- 7 E. Lindner und B. Andres, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 829.
- 8 I. Wender, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 26 (1984) 303.
- 9 D. Forster, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 846.
- 10 E. Lindner, A. Bader, E. Glaser und P. Wegner, *J. Mol. Catal.*, 56 (1989) 86.
- 11 L. Horner und G. Simons, *Z. Naturforsch.*, B 39 (1984) 497.
- 12 M.A. Bennett, J.C. Jeffrey und G.B. Robertson, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 323.
- 13 H.D. Empsall, E.M. Hyde, C.E. Jones und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 1980.