

*Journal of Organometallic Chemistry*, 389 (1990) 85–101  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
JOM 20681

## **Wasserlösliche Metallkomplexe und Katalysatoren**

### **II \*. Verfahren zur Reindarstellung von Tris(natrium-*m*-sulfonatophenyl)phosphan (TPPTS) und katalyserelevanter Rhodium-Komplexe**

**Wolfgang A. Herrmann \***, **Jürgen A. Kulpe \*\***

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4,  
D-8046 Garching bei München (Deutschland)*

**Werner Konkol und Helmut Bahrman**

*HOECHST AG, Werk Ruhrchemie, Postfach 13 01 60, D-4200 Oberhausen 11 (Deutschland)*

(Eingegangen den 13. Dezember 1989)

#### **Abstract**

Gel-permeation chromatography is recognized as the most reliable method for the purification of aqueous solutions of the ligand tris(sodium-*m*-sulfonatophenyl)phosphane (TPPTS) and its industrially important rhodium complex derivatives (hydroformylation; Rhône-Poulenc/Ruhrchemie process). This purification technique has been modified for compounds of this type (air-exclusion) and has been optimized. In particular, the synthesis of spectroscopically and analytically pure TPPTS complexes since the synthesis of this ligand by E.G. Kuntz in 1975 has now been achieved for the first time. Sephadex-type gels and Fractogel HW-40F have proved to be the most effective stationary media. The outstanding utility of the method is exemplified by the easy accessibility of TPPTS rhodium(I) complexes which are ideal for hydroformylations in two-phase systems.

#### **Zusammenfassung**

Die Gel-Permeationschromatographie wurde als das bisher einzige zuverlässige Reinigungsverfahren für wäßrige Lösungen des Liganden Tris(natrium-*m*-sulfonatophenyl)phosphan (TPPTS) und für davon abgeleitete, in der großtechnischen

\* I. Mitteilung vgl. Ref. 1.

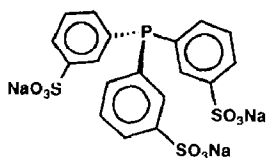
\*\* Neue Anschrift: Hoechst Aktiengesellschaft, Hauptlaboratorium, Postfach 80 03 20, 6230 Frankfurt am Main 80 (Höchst).

Hydroformylierung wichtige Rhodium-Komplexe (Rhône-Poulenc/Ruhrchemie-Verfahren) erkannt und entsprechend den speziellen Anforderungen adaptiert (Sauerstoffausschluß) und optimiert. Insbesondere gelingt damit erstmals die Gewinnung spektroskopisch und analytisch reiner TPPTS-Metallkomplexe seit der Synthese des Liganden durch E.G. Kuntz im Jahre 1975. Als leistungsfähige stationäre Trennmedien eignen sich Sephadex-Gele sowie Fractogel TSK HW-40F. Die Leistungsfähigkeit dieser Trennmethode zeigt sich an der problemlosen Zugänglichkeit von TPPTS-Komplexen des einwertigen Rhodiums, die für Hydroformylierungen in Zweiphasensystemen von Bedeutung sind.

### “Heterogenisierte” Katalysatoren: Problemstellung und Zielsetzung

Vollständige Abtrennbarkeit eines löslichen Katalysators von den Produkten ist bei industriellen Katalyseprozessen insbesondere dann ein entscheidendes Bewertungskriterium, wenn edelmetallhaltige Homogenkatalysatoren beteiligt sind [2]. Die sog. Immobilisierung eines Katalysators an einem inerten Träger (“grafted polymers”) gehört mittlerweile zu den Lehrbuchmethoden der Homogenkatalyse [3], wenngleich technische Anwendungen ausgeblieben sind. Es müssen nämlich die zur Immobilisierung verwendeten Polymermaterialien chemisch und thermisch genügend stabil sein, einen hohen Erweichungspunkt besitzen, dauerhafte Resistenz gegenüber den Reaktionsprodukten und den verwendeten Lösungsmitteln sowie Gasen aufweisen und zur Erzielung hoher Raum/Zeitausbeuten eine möglichst hohe Metallbelastung erlauben. Wiederholt wird von Metallaustrag berichtet (“bleaching”-Effekt [4]). Bei Phosphan-Liganden bleiben Desaktivierungsprozesse (Phosphan-Abbau) auch dann nicht aus, wenn die Liganden polymergebunden sind [5]. So kommen in absehbarer Zeit polymergetragerte Phosphane als Liganden für großtechnische Katalyseprozesse kaum in Betracht.

Zumindest aus grundsätzlichen Erwägungen erlaubt die Reaktionsführung unter Verwendung zweier nicht miteinander mischbarer Flüssigkeiten dann eine vollständige Abtrennung des Katalysators, wenn dieser nur in einem Medium des Zweiphasen-Systems löslich ist. Zwar stößt auch diese Verfahrensweise, prinzipiell eine Phasentransfer-Katalyse, auf technische Probleme, hat sich aber immerhin im sog. Rhône-Poulenc/Ruhrchemie-Verfahren durchgesetzt [6,7]. Dieses Verfahren verwendet wasserlösliche rhodiumhaltige Katalysatoren des Liganden Tris(natrium-*m*-sulfonatophenyl)phosphan (TPPTS) und leistet in zwei Anlagen der Hoechst Aktiengesellschaft (Werk Ruhrchemie, Oberhausen) eine Produktionskapazität von etwa 300 000 Jahrestonnen Butyraldehyd. An diesem Beispiel zeigt sich, daß eine verlustfreie Kreisführung des Katalysators im Zweiphasen-System bei nochmals verbesserter Aktivität und Selektivität (*n*/*iso*-Verhältnis) technisch durchaus beherrschbar ist [8].



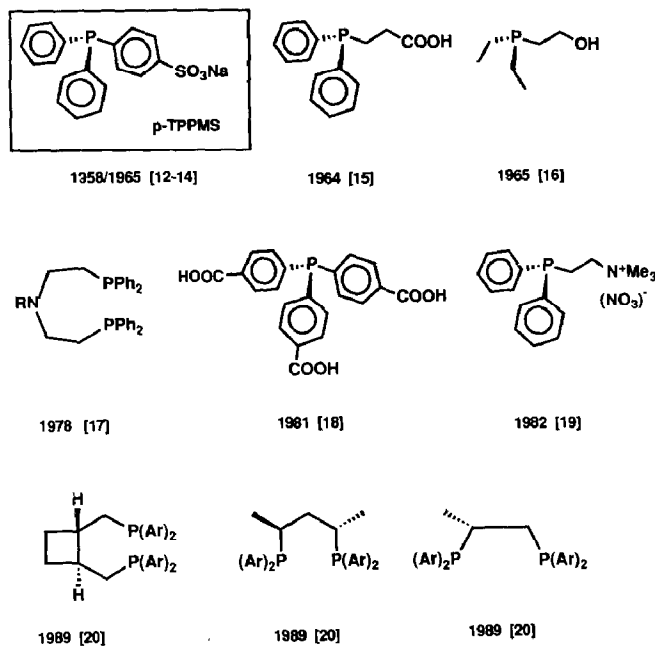
TPPTS 1

Dennoch lehrt eine kritische Durchsicht der Literatur, daß die Klasse der TPPTS-Metallkomplexe bisher nicht nur nicht erschlossen, sondern insbesondere an einer Isolierung von Reinsubstanzen gescheitert ist. Das Fehlen geeigneter Reinigungsverfahren für TPPTS-Metallkomplexe hat wiederholt zu Fehlinterpretationen analytischer und spektroskopischer Daten geführt [9]. Wir haben gefunden, daß die Gel-Permeationschromatographie unter gewissen Voraussetzungen ein bequemes und wirksames Reinigungsverfahren für den freien Liganden TPPTS (**1**) ebenso ist wie für seine Rhodium-Komplexe **3–10** [10,11]. Hierüber berichten wir in der vorliegenden Arbeit. Die nachfolgende Publikation dieser Reihe ist der Beschreibung von Synthese und Charakterisierung neuer TPPTS-Komplexe anderer Metalle vorbehalten [24].

### Wasserlösliche Phosphane

Die ersten Ansätze zur Herstellung wasserlöslicher Phosphane gehen auf Chatt et al. im Jahre 1958 zurück [12]. Diese Autoren haben allerdings nur das monosulfonierte Derivat **1'** beschrieben ("TPPMS"; Schema 1). TPPMS-Metallkomplexe konnten nicht in Reinsubstanz isoliert werden, zeigten aber katalytische Aktivität [13]. Im Vergleich zum dreifach sulfonierten Triphenylphosphan ("TPPTS"), mit dem Kuntz im Jahre 1975 bei Rhône-Poulenc in Lyon den Durchbruch zur Katalyse schaffte, ist die Löslichkeit von TPPMS in Wasser bei 20 °C relativ gering (80 g/l; dagegen TPPTS: 1.2 kg/l [14]). Komplexe des monosulfonierten Liganden werden zu sehr in organische Lösemittel ausgeschleppt.

Obwohl sich bisher nur das trisulfonierte Triphenylphosphan **1** technisch durchgesetzt hat, kennt man eine größere Zahl wasserlöslicher Phosphane, die



Schema 1. Wasserlösliche Phosphane (mit Jahr der Erstdarstellung; Literaturzitate in eckigen Klammern). Abkürzungen: Me =  $\text{CH}_3$ , Ar =  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3^- \text{Na}^+$ .

einschließlich chiraler Varianten in Schema 1 dargestellt sind [12,15–20]. Letztere ergeben bei der enantioselektiven Hydrierung von Olefinen optische Ausbeuten bis 88% ee [21], doch ist ihre Komplexchemie wenig erschlossen.

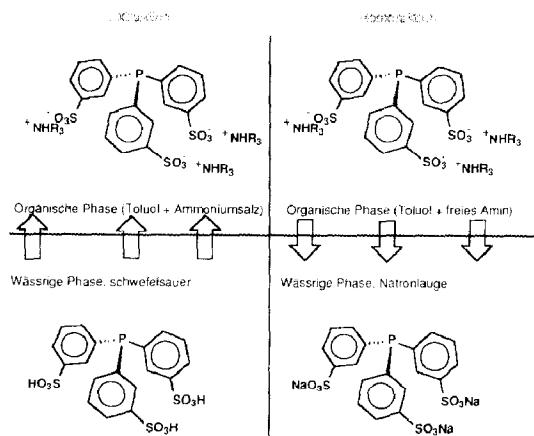
## Resultate

Wie die wiederholten Hinweise anderer Autoren auf die Problematik der Reindarstellung von TPPTS-Metallkomplexen zeigen [21–23], war der Einsatz der Gel-Permeationschromatographie zur Herstellung analytisch und spektroskopisch reiner Substanzen nicht naheliegend, zumal Phosphan-Komplexe an den gängigen Trennmateriale häufig irreversibel adsorbiert werden oder sich zersetzen. Gleichwohl können wir in dieser und der nachfolgenden Publikation [24] den Wert dieser Trennmethode aufzeigen.

### 1. Reinigung des Liganden TPPTS

Der Ligand TPPTS (**1**) wird durch Sulfonierung von Triphenylphosphan mit Olecum-20%  $\text{SO}_3$  hergestellt [25]. Die Aufarbeitung erfolgt durch Extraktion des schwefelsauren, wäßrigen Hydrolysats mit einem tertiären Amin (vorzugsweise Triisooctylamin) in Toluol. Nach Phasentrennung wird das Sulfonierungsprodukt als TPPTS mit verdünnter Natronlauge unter strenger pH-Kontrolle reextrahiert. Diese Verfahrensweise (Schema 2) erlaubt die Auftrennung von Produkten unterschiedlichen Substitutionsgrads ebenso wie die Abtrennung gebildeter Phosphanoxide und -sulfide, insbesondere aber die Abtrennung der Schwefelsäure. **1** ist in gängigen organischen Solventien nicht, in Methanol und Ethanol mit zunehmendem Wassergehalt besser löslich. Die Lösungen neigen zu Übersättigung und spontaner Ausscheidung von mikrokristallinem TPPTS.

Dennoch sind sehr reine TPPTS-Präparate nach dieser Verfahrensweise nicht erhältlich. Wir haben das Problem dadurch gelöst, daß die aus der Reextraktion stammenden TPPTS-Lösungen an einer mit Sephadex G-15 gepackten Säule gereinigt werden (Exp. Teil). Insbesondere konnte auf diese Weise eine vollkommene Abtrennung des Phosphanoxids (TPPOTS) erreicht werden ( $< 0.1\%$ , HPLC).



Schema 2. Extraktion/Reextraktion der sulfonierten Phosphane aus schwefelsaurer Lösung.

Da die Synthesen von TPPTS-Metallkomplexen wegen der Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff häufig das Phosphanoxid TPPOTS ergeben, ist dessen gelchromatographische Abtrennbarkeit von besonderer Wichtigkeit. So enthält auch das Rohprodukt des Systems  $\text{RhCl}_3/\text{TPPTS}/\text{H}_2\text{O}$  noch Phosphanoxid und Natriumchlorid, woran man bei früheren Untersuchungen gescheitert war [26].

Trennt man das Phosphanoxid an Sephadex G-15 ab, so erhält man den Reinkomplex. Der bei manchen Synthesen resultierende Zwangsanfall von Natriumchlorid (und anderen Salzen) ist durch deren Abtrennbarkeit via Gelchromatographie jetzt kein Problem mehr.

Sephadex G-25 ist in feiner und superfeiner Körnung das universellste Gel, doch hat Sephadex G-50 den Vorteil, daß das Volumen des gequollenen Gels etwa doppelt so groß ist, was bei Füllung großvolumiger Säulen eine erhebliche Kostenersparnis bedeutet. Bei Fractogel TSK HW-40 (Merck) handelt es sich um ein halbstarres Gel, das in weiten Bereichen eine Variation der Lösungsmittel zuläßt, ohne daß sich dadurch das Volumen der Gelpackung ändert. Hierdurch besitzt das Gel auch eine größere Druckstabilität, die vom Hersteller mit 7 atm angegeben wird, in der Praxis aber bis 30 atm realisierbar ist [27]. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß dieses Gelmaterial von Mikroorganismen nicht abgebaut wird; andererseits lassen sich die im gequollenen Zustand labilen Sephadex-Gele durch 0.02% Natriumazid-Zusatz stabilisieren. Ein weiterer Vorteil von Fractogel besteht in der größeren pH-Stabilität (pH 1–14). Fractogel wird dann eingesetzt, wenn Sephadex-Gele keine ausreichende Trennung ergeben oder wenn die Erprobung verschiedener Lösungsmittelgemische (Eluenten) notwendig ist. Einzelheiten sind im Experimentellen Teil ausführlich beschrieben.

## II. Wasserlösliche Rhodium-Komplexe des TPPTS

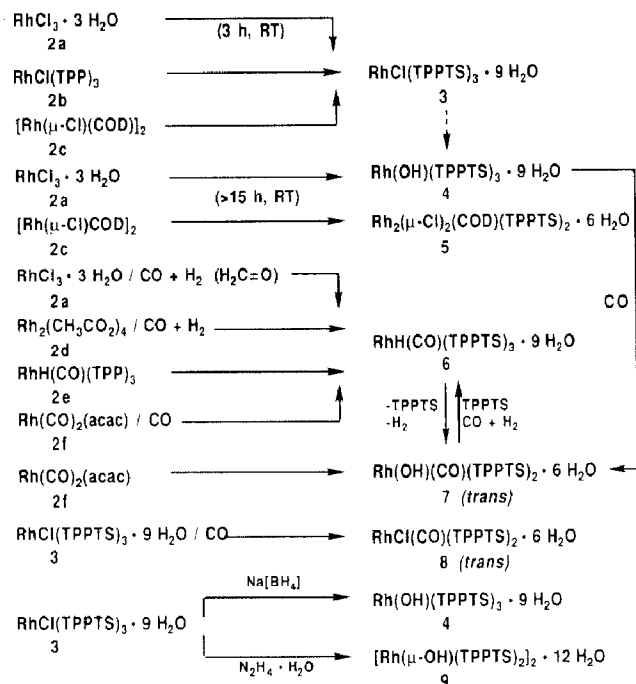
Wasserlösliche Metallkatalysatoren finden erst neuerdings in Monographien und Lehrbüchern Erwähnung [28,29]. Wir haben das erste zuverlässige Reindarstellungsverfahren zur Synthese von TPPTS-Komplexen des Rhodiums entwickelt und demonstrieren es an den teils neuen Beispielen 3–9 (Schema 3).

Alle in Reinsubstanz isolierten TPPTS-Komplexe enthalten ein Wassermolekül pro Natrium-Ion.

Die nach Wilkinson benannte Komplexverbindung  $\text{RhCl}(\text{TPP})_3$  (2b), erstmals dargestellt im Jahre 1965 [30a,b], ist wohl der leistungsfähigste Homogenkatalysator der Alken- und Alkin-Hydrierung geblieben. Die üblicherweise benutzte Direktsynthese aus 2a wurde von Patin et al. auf TPPTS übertragen [26], ließ sich aber durch Anwendung der Gelchromatographie stark erweitern. Nach unseren Befunden ergibt 2a mit einem großen Überschuß TPPTS nach 48 Stunden eine Reaktionslösung, die ausweislich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren den freien Liganden 1, sein Oxid TPPOTS und zwei Rhodium-Komplexe enthält. Durch Chromatographie der tiefroten Lösung an Sephadex G-15 erhält man zwei farbige Zonen. Die erste enthält Phosphanoxid-Verunreinigungen sowie den Komplex 3. Die zweite Zone ergibt den Komplex 4, der nur Spuren TPPOTS enthält.

4 hat die Summenformel  $\text{Rh}(\text{OH})(\text{TPPTS})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und gehört zu den wenigen Hydroxo-Komplexen dieses Typs [31,32]. Mechanistisch läßt sich die Bildung von 4 durch oxidative Addition von Wasser an 3 ( $\rightarrow \text{Rh}^{\text{III}}$ ) mit nachfolgender reduktiver HCl-Eliminierung ( $\rightarrow \text{Rh}^{\text{I}}$ ) gemäß Schema 4 verstehen.

Arbeitet man den Ansatz schon nach wenigen Stunden auf, so erhält man neben

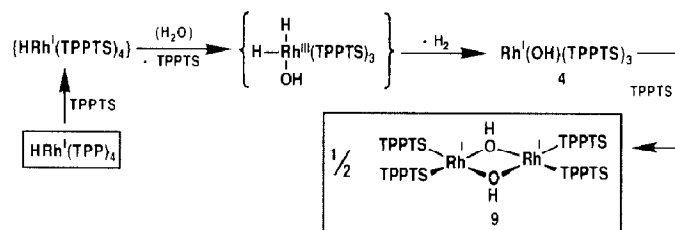


Schema 3. Syntheseskizzen für die TPPTS-Komplexe 3–9. Abkürzungen (vgl. Text): TPPTS =  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3^- \text{Na}^+)_3$ ; COD = 1,5-Cyclooctadien; acac = Acetylacetonat; RT = Raumtemperatur. Reaktionspartner ist stets TPPTS (meist Überschuß), außer bei 3 → 8, 3 → 4/9, 4 → 7 und 3 → 4. Lösungsmittel ist Wasser (gegebenenfalls in Anwesenheit eines weiteren mit Wasser mischbaren Solvens).

**4** noch die chlorhaltige Verbindung **3** in wechselnden Ausbeuten. Bemerkenswert ist die spektroskopische Identität der beiden Komplexverbindungen.

Eine weitere Synthesemethode für **3** besteht im Ligandenaustausch an **2b** im Zweiphasen-System (82% Ausbeute) sowie, ebenfalls zweiphasig, in der Umsetzung des zweikernigen COD-Komplexes **2c** mit dem freien Liganden (93% Ausbeute). Arbeitet man den Reaktionsansatz **2c** + TPPTS schon nach wenigen Minuten auf, so isoliert man aus der orangefarbenen Lösung neben **3** und **4** den Komplex **5**, den man gezielt aus **2c** und zwei Moläquivalenten TPPTS erhält. Ist ein TPPTS-Überschuß vorhanden und erfolgt die Aufarbeitung nach zwölf Stunden, so werden nur noch die chlorfreien Verbindungen **9** und **4** isoliert (Schemata 3 und 4).

Die Synthese des hydroformylierungsaktiven Komplexes **6** gelingt durch Direkt-synthese aus **2a** und **2d** sowie durch Ligandenaustausch aus den  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Vorstufen **2e** und **2f**.



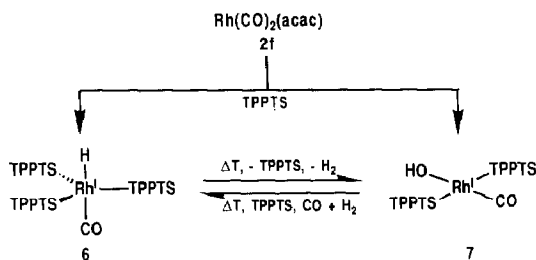
Schema 4.

Die letztgenannte Startverbindung war zuerst von Horváth et al. eingesetzt worden [33], doch konnten erst kraft gelchromatographischer Trennmethode die Reaktionslösungen genauer untersucht werden. Das von **2a** ausgehende Direktverfahren gelingt im basischen Milieu sowohl in Ethanol/Wasser als auch in Wasser (Synthesegas oder Formaldehyd als H/CO-Quelle), doch muß Erhitzen über 70 °C vermieden werden. Setzt man in Anlehnung an die für **2e** bewährte Synthesvorschrift Formaldehyd als CO/H-Quelle ein, so muß vor der chromatographischen Aufarbeitung im Vakuum zur Trockne eingedampft werden, denn überschüssiges Formaldehyd läßt sich nur sehr langsam von der Trennsäule eluieren. In zu großen Mengen anwesend, zieht Ethanol eine starke Volumenänderung des verwendeten Sephadex-Gels nach sich. Nach Isolierung von **6** sollte die Trennsäule zur Vermeidung von Hydrolysen schnell von der sich in einer relativ scharfen Zone aufkonzentrierenden Natronlauge freigewaschen werden. Diese Vorsichtsmaßnahme ist allerdings nur bei den Sephadex-Gelen, nicht aber bei Fractogel zu berücksichtigen.

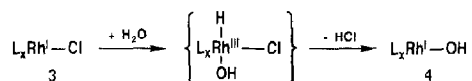
Synthetisiert man **6** aus den Rhodiumsalzen **2a** und **2d**, so muß im alkalischen Milieu (Natriumhydroxid) unter Synthesegas-Druck bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden. Die Startsubstanz **2f** kommt aber zu ihrer Überführung in **6** mit Kohlenmonoxid aus (1 atm), denn hier wird das Wassergas-Gleichgewicht  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$  genutzt, das mechanistisch als Variante der Hieberschen Basenreaktion aufgefaßt wird [34]. Die Reaktion läuft schon im schwach sauren Milieu ab (pH = 6), schneller bei hohen pH-Werten.

Der Hydrido-Komplex **6** ist elementaranalytisch sowie spektroskopisch identifiziert (Exp. Teil). Erhitzt man die in Wasser gelöste Reinsubstanz, so beobachtet man ab 70 °C eine starke Verbreiterung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals; gleichzeitig erscheint ein weiteres Signal bei  $\delta(\text{P})$  32 ppm, das bei weiterer Temperaturerhöhung eine Hochfeldverschiebung erfährt. Wegen der starken Linienverbreiterung kann aus dem andeutungsweise als Dublett ausgebildeten Signal keine Kopplungskonstante ermittelt werden. Die neue Verbindung **7** ist im präparativen Maßstab durch Erhitzen einer wäßrigen Lösung von **6** in einem evakuierten Gefäß auf 100 °C in 12 h zugänglich. Nach gelchromatographischer Aufarbeitung erhält man **7** als rotbraune, glasartige Reinsubstanz gemäß Schemata 3 und 5. Eine Umkehrung dieser Bildungsweise gelingt in Gegenwart von TPPTS unter 50 bar Synthesegas-Druck. **7** entsteht auch, wenn **2f** mit TPPTS in Abwesenheit von Kohlenmonoxid umgesetzt wird (Schema 5).

CO/H<sub>2</sub>-Druckbehandlung von **6** bei 120–180 °C liefert neben einer schwarzen, chromatographierbaren, aber nicht identifizierbaren Substanz ebenfalls **7**. Wir vermuten, daß es sich bei den schwarzen Abscheidungen um kolloidales, durch



Schema 5.



Schema 6.  $L_x = (TPPTS)_3$ .

TPPTS und TPPOTS stabilisiertes Rhodium handelt [35]. Der Hydroxo-Komplex **7** entsteht auch beim Einleiten von Kohlenmonoxid in wäßrige Lösungen von **4** rasch und quantitativ. Setzt man die CO-Behandlung längere Zeit fort, so entsteht ein gelbes, sehr labiles Addukt mit Kohlendioxid; letzteres entstammt dem oben formulierten Wassergas-Gleichgewicht.

Die *trans*-konfigurierte Verbindung **8** erhält man bei CO-Behandlung von **3** im Zuge einer Liganden-Austauschreaktion (Schema 3). Der analoge TPP-Komplex *trans*-RhCl(CO)(TPP)<sub>2</sub> ist bekannt [30a].

Für **6** ist wie für den formelanalogen TPP-Komplex eine trigonal-bipyramidale Struktur [36] mit äquatorialen Phosphan-Liganden nicht im Widerspruch zu den NMR-Daten.

Versuche zur Synthese des zur literaturbekannten Komplexverbindung HRh(TPP)<sub>4</sub> analogen TPPTS-Komplexes schlugen fehl. Stattdessen resultierte aus der Umsetzung von **3** mit Natriumborant und TPPTS-Überschuß der Hydroxo-Komplex **4**, während mit Hydrazinhydrat der zweikernige  $\mu$ -Hydroxo-Komplex **9** auftritt (Schemata 3 und 6). Auch die Behandlung von HRh(TPP)<sub>4</sub> mit dem wasserlöslichen Phosphan liefert die Komplexe **4** und **9**, wobei Wasserstoff entsteht (GC-Nachweis). Falls sich der Komplex HRh(TPPTS)<sub>4</sub> überhaupt bildet, ist wegen der hohen Ladungsakkumulation (12e) ohnehin Dissoziation eines Phosphan-Liganden zu erwarten, der sich eine oxidative Addition von Wasser mit nachgeschalteter reduktiver H<sub>2</sub>-Eliminierung anschließen könnte (Schema 6; Solvatwasser weggelassen). Der Komplex **9** könnte aus einer weiteren TPPTS-Abspaltung unter Dimerisierung der Komplexfragmente resultieren.

## Schlußfolgerung

Rhodium-Komplexe des dreifach sulfonierten Triphenylphosphans **1** lassen sich gelchromatographisch von Nebenprodukten abtrennen und in Reinsubstanz charakterisieren. Abgesehen davon, daß die meisten hier beschriebenen TPPTS-Komplexe des einwertigen Rhodiums auf diese Weise erstmals analytisch und spektroskopisch rein erhalten werden konnten, lassen die an diesen Reinsubstanzen gewonnenen Erkenntnisse Schlußfolgerungen zu, die wir für verallgemeinerungsfähig halten [1]:

(1) Die Sulfonatgruppen wirken sich auf die spektroskopischen Daten (auch <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungswerte) praktisch nicht aus. Molekülmodell-Rechnungen zeigen für die *m*-Sulfonatophenyl-Substituenten freie Drehbarkeit um die Bindungen zum Phosphoratom. Stereoelektronische Besonderheiten weist der Ligand TPPTS im Vergleich zum Triphenylphosphan (TPP) also nicht auf.

(2) Metallkomplexe tolerieren zwar noch drei TPPTS-Liganden, doch erscheint die Anlagerung eines weiteren TPPTS-Liganden an ein- und dasselbe Metallatom nicht möglich. So läßt sich der Komplex RhCl(TPPTS)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O (**3**) nach den für den



analogen TPP-Komplex bewährten Methoden nicht in die (weiterhin unbekannt) Zielverbindung  $\text{RhH}(\text{TPPTS})_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  überführen; vielmehr entstehen auch bei großem Phosphan-Überschuß die phosphanärmeren Komplexe **4** (einkernig) und **9** (zweikernig).

(3) Alle von uns in Reinsubstanz dargestellten TPPTS-Komplexe **3-9** des Rhodiums enthalten ein Wassermolekül pro Natrium-Ion nach Trocknung der Substanzen bei ca. 1 Torr und Raumtemperatur. Erhitzen im Vakuum führt zu stufenweisem Wasserverlust.

(4) Bedingt durch das stets erforderliche Lösungsmittel Wasser entstehen bei der Behandlung von Metallsalzen und -komplexen mit dem Liganden TPPTS (mit oder ohne weiteren Reaktionspartnern) häufig Hydroxo-Komplexe, deren Bildung man als Folge direkter Hydrolyse oder oxidativer Addition von Wasser an  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Zwischenstufen verstehen kann. Wichtig im Hinblick auf das mögliche Auftreten solcher Hydroxo-Spezies in Hydroformylierungsprozessen erscheint der Befund, daß in  $\text{CO}$ - oder  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Atmosphäre bei gleichzeitiger Anwesenheit von freiem Phosphan die Hydroxo-Komplexe in Carbonyl- bzw. Hydrido(carbonyl)-Komplexe umgewandelt werden, von denen man Hydroformylierungsaktivität erwartet.

## Experimenteller Teil

### I. Allgemeine Arbeitstechnik

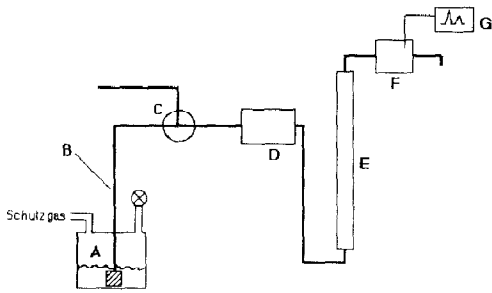
Die Darstellung der Komplexe erfolgte in Schutzgas-Atmosphäre (Stickstoff oder Argon). Als stationäre Phasen für die säulenchromatographischen Trennungen wurden die folgenden Gele der LKB Pharmacia eingesetzt: Sephadex G-10 (17-0010-01), Sephadex G-15 (17-0020-01), Sephadex G-25 (17-0032-01), Sephadex G-50 (17-0042-01) und Fractogel TSK HW-40 F (Fa. E. Merck, Art.-Nr. 14982). Dextranblau 2000 war ein Präparat der Fa. LKB Pharmacia (Art.-Nr. 17-0360-01).

### II. Spektren

IR: FT-Spektrometer 5-DX (Fa. Nicolet). Intensitätsangaben: sst, sehr stark; st, stark; m, mittel; s, schwach; Sch, Schulter. NMR: FT-Spektrometer JEOL JNM-GX 270 und -GX 400;  $\delta$ -Werte in ppm, positive Werte zu tiefem Feld.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden gegen das verwendete Lösungsmittel,  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren gegen ext. 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  standardisiert. Die Elementaranalysen wurden im institutseigenen Mikroanalytischen Laboratorium angefertigt.

### III. Gelchromatographie

(1) *Apparatur.* Der Aufbau nach Schema 7 beginnt mit einem Vorratsgefäß (A) für das Elutionsmittel Wasser (2 l-Zweihalskolben mit Schutzgasanschluß). Das Schutzgas (Argon) wird über ein Quecksilberventil an das Gasaufbereitungssystem angeschlossen. Um sicherzustellen, daß kein Quecksilber in das System gelangt, wird ein kleines Auffanggerät nachgeschaltet. Über ein Septum wird der Zuleitungsschlauch des Eluenten in den Kolben eingeführt. Am Schlauchanfang wird eine Metallfritte zur Lösungsmittelfiltration angebracht, welche den Säulenkopf vor eingeschleppten Partikeln schützt. Eine Verstopfung ist unbedingt zu vermeiden, da die Säule bei sachgemäßer Benutzung Standzeiten von mehr als einem Jahr (ohne Neufüllung). Der zweite Kolbenhals wird zum Nachfüllen des Eluenten genutzt und wird während des Betriebs mit einem eingeschliffenen, gefetteten Glasstopfen



Schema 7. Aufbau der Gelchromatographie (vgl. Text).

verschlossen. Um Sauerstoffausschluß zu gewährleisten, ist die Verwendung eines besonderen Schlauchmaterials (B) erforderlich; die häufig verwendeten Teflon-Schläuche lassen Gasdiffusion zu. Geeignet ist Polyvinylidenfluorid, das unter dem Namen "Viton" oder "Isoversinic" vertrieben wird. Zur Verbindung der Schlauchenden dient eine kleine Glasolive. Dazu wird die Olive in den flüssigkeitszuführenden Schlauch gesteckt, durch den mit geringem Fluß Solvens gepumpt wird. Der anzuschließende Schlauch wird ebenfalls mit Solvens gefüllt; dann wird die Olive in den Schlauch eingeführt. Es folgt ein kleines Dreiwegeventil (C), über das die Probe aufgetragen wird. Diese Methode hat gegenüber der Benutzung eines Probenauftragventils mit Probenschleife den Vorteil, daß die Auftragsmenge frei variierbar ist. Insbesondere fällt bei dieser Verfahrensweise die Dosierung großer Volumina leicht. Dem Dreiwegeventil folgt die Pumpe (D).

Üblicherweise wird die Gelchromatographie mit peristaltischen Schlauchpumpen betrieben, da diese bei kleinen Pumpvolumina gut zu steuern sind. Außerdem ist eine sauerstofffreie Apparatur bei Verwendung einer Schlauchpumpe leichter zu realisieren. Bei der gewählten Pumpe "Minipulus 3" (Fa. Abimed) kann die Rotationsgeschwindigkeit des Pumpenkopfes in Schritten von 0.01 U/min reguliert werden (Digitalanzeige). Für eine rechnergesteuerte Automatisierung besitzt sie eine Schnittstelle. Auch als Pumpenschlauchmaterial wurde Viton gewählt. Bei gegebenem Schlauchdurchmesser kann durch Messung des Lösungsmittelflusses bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten des Kopfes eine Eichkurve (Umdrehungsgeschwindigkeit/Flußrate) aufgestellt werden. Es ist sinnvoll, diese Relation erst nach ca. 10 Betriebsstunden eines Pumpenschlauches aufzunehmen, da dieser sich während des Betriebs streckt. Dabei muß auch der Anpreßdruck des Schlauches an den Pumpenkopf nachreguliert werden. Dies geschieht so, daß man bei stehender Pumpe die entsprechende Schraube so lange anzieht, bis der durch den Schutzgasdruck hervorgerufene Eluentenstrom aufhört. Danach ist die Schraube eine weitere Drittelumdrehung anzuziehen. Beachtet man dies nicht, kann es durch zu starke Beanspruchung des Schlauches zum Abriß kommen.

Unmittelbar hinter der Pumpe, d.h. mit möglichst kurzer Schlauchverbindung, befindet sich die Trennsäule. Neben der Güte der hergestellten Gelpackung kommt der Geometrie der Trennsäule größte Bedeutung zu. Die Säulen (E) wurden in den institutseigenen Werkstätten mit 24 mm und 40 mm Innendurchmesser angefertigt (Fig. 1). Als Säulenkörper wurden Rohre aus Polymethylmethacrylat (Plexiglas, Fa. Röhm) verwendet, an deren beide Enden PVC-Flansche mit Innengewinde zur Aufnahme der Stempelführung angebracht wurden. Die Innenkante des Rohres wurde entgratet, um das Einführen des Stempels zu erleichtern. Passend hierzu

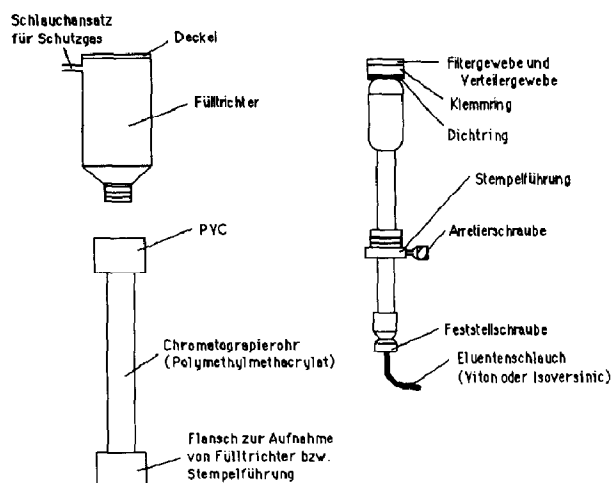


Fig. 1. Konstruktionsskizzen von Säulenrohr, Fülltrichter und Säulenstempel.

wurden Fülltrichter angefertigt, wobei der Flanschdeckel mit Abgasloch und Schutzgasolive wiederum aus PVC-Material gedreht wurden. Der Stempel besteht bis auf die mit den Eluenten in Berührung kommenden Teile aus PVC-Material. Er besitzt eine Führung, die mit dem Flansch des Säulenmantels verschraubt wird. Bei geöffneter Arretierschraube ist der Stempel axial verschiebbar, um Totvolumina zwischen Gelpackung und Stempel zu vermeiden. Der vordere Teil des Stempels besteht aus zwei Teflon-Teilen; sie besitzen einander zugewandte konische Flächen, auf denen Dichtringe liegen. Durch Anziehen der Feststellschraube werden beide Teile aufeinander zu bewegt, wodurch der Dichtring nach außen gegen das Säulenrohr gepreßt wird. Der Stempel wird abgeschlossen durch ein Filtergewebe mit kleinerer Maschenweite als die Gelpartikelgröße. Dieses Filtergewebe wird durch einen Klemmring gehalten. Unter dem Filtergewebe ist ein weiteres, sehr grobmaschiges Filter, das den Eluenten möglichst gleichmäßig über den Säulenquerschnitt verteilt.

Das Gerät F ist der Detektor (Schema 7). Hier wurde einem Brechungsindex(RI)-Detektor der Vorzug vor dem sonst üblichen UV-Detektor gegeben. Durch  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang der Aromaten sind TPPTS-haltige Lösungen so gut UV-spektrometrisch detektierbar, daß wegen der bei den Chromatographien erreichbaren hohen Stoffkonzentrationen der Detektor in den Sättigungsbereich gerät. Eine Konzentrationsermittlung durch Peakflächenintegration ist aufgrund der fehlenden Linearität des Lambert-Beerschen Gesetzes ebensowenig möglich. Durch die methodenbedingte Unempfindlichkeit hat der RI-Detektor hier Vorteile. Zudem gelingt mit ihm auch die Detektion anorganischer Salze wie Natriumchlorid und Natriumsulfat. Verwendung fand ein RI-Detektor der Fa. Büchi mit einem Einkanalschreiber  $x/t$  (Geräte F und G in Schema 7).

(2) *Säulenpackungen.* Zur Erzielung guter Trennungen muß die Säule sehr homogen gepackt sein [37]. Der erforderliche Sauerstoffausschluß setzte eine etwas geänderte Technik voraus, die nachfolgend beschrieben ist.

Das Sephadex-Gel wird in einen Rundkolben mit seitlichem Schutzgasanschluß im Vakuum ( $10^{-3}$  Torr) mehrere Stunden entgast. Hierbei ist zunächst heftige Gasentwicklung festzustellen (Restfeuchtigkeit), die nach ca. 15 min nachläßt.

Sobald das Gel auch beim Umschwenken im Kolben völlig ruhig liegt, kann weitergearbeitet werden. Dazu wird das Gel mit Ar-gesättigtem, O<sub>2</sub>-freiem Wasser versetzt (ca. 1 l auf 100 g trockenes Gelmaterial). Das Quellen des Gels beginnt sofort und ist bei 20 °C für Sephadex-Träger bis G-50 nach 3 h abgeschlossen [38]. Das Gel ist bei diesem Vorgang mehrmals umzuschwenken. Um sicherzustellen, dass die Quellung abgeschlossen ist (Entgasung!), läßt man das Gel über Nacht stehen. Dabei darf keinesfalls magnetisch gerührt werden, da sonst die Struktur des Gels zerstört wird. Zum Füllen wird die Säule exakt vertikal ausgerichtet (Wasserwaage). Sie darf während des Füllens keiner einseitigen Wärmestrahlung ausgesetzt sein (Sonneneinstrahlung, Umlaufapparaturen oder Trockenschränke), da sonst infolge Konvektion die Packung inhomogen wird. Im nächsten Schritt wird der Säulenstempel mit einer Spritze über den Zulaufschlauch blasenfrei mit Wasser gefüllt und von unten in die Säule eingesetzt; danach wird der Fülltrichter oben auf die Säule gesetzt. Durch einen Schlauch, den man bis zum Stempel in die Säule einführt, wird ca. 5 min mit Argon gespült. Durch den Trichter wird eine Wassersäule von ca. 6 cm auf den Stempel gegeben. Die Pumpe wird am Säulenende angebracht, und die Wassersäule wird auf 3 cm Höhe reduziert, wodurch die Schläuche zur Pumpe blasenfrei gespült werden. Dann wird der Schlauch auf die dafür vorgesehene Olive am Fülltrichter aufgesteckt. Die Wassermenge über dem gequollenen Gel wird je nach Gelmenge so eingestellt, daß das Verhältnis Gel/Wasser 2/3 bis 1/3 beträgt. Das Gel wird jetzt durch Anlegen von Vakuum von Gasbläschen befreit, vorsichtig suspendiert und in einem Schritt vorsichtig aber zügig in die Säule eingefüllt. Hierbei ist es vorteilhaft, das Gel an der Trichter-/Säulenwand herunterlaufen zu lassen. Nachdem ca. 10 cm Gel am Stempel sedimentiert sind, wird die Pumpe mit einem Fluß von ca. 2 ml · cm<sup>-2</sup> · h<sup>-1</sup> gestartet. Nachdem das ganze Gel abgesunken ist, wird noch im Fülltrichter befindliches Wasser abpipettiert oder abgesaugt (Wasserstrahlpumpe), wobei aber kein Gel aufgewirbelt werden darf. Dann wird der zweite Stempel mit Wasser gefüllt, der Fülltrichter entfernt und der Stempel sofort eingesetzt. Hierzu wird ein kleines Stück in die Säule eingeführt, die Stempelführung angeschraubt, die Feststellschraube soweit angezogen bis Kontakt des Dichtringes zur Säulenwand vorhanden ist und dann bis zum Kontakt mit der Geloberfläche heruntergeschoben. Das überstehende Wasser entweicht hierbei über den Zulaufschlauch, der erst dann mit einer Schlauchklemme verschlossen wird, wenn der Stempel auf dem Gel sitzt. Die Säule wird nun auch am unteren Ende mit einer Schlauchklemme verschlossen, und die Pumpe wird an das Eluentenreservoir am oberen Ende der Säule angeschlossen. Die Säule wird mit dem zehnfachen Säulenvolumen bei hohem Fluß (20–30 ml · cm<sup>-2</sup> · h<sup>-1</sup>) äquilibriert. Dabei setzt sich die Gelpackung, so daß der Stempel erneut auf die Geloberfläche herabzudrücken ist. Jetzt ist die Säule einsatzbereit.

Zur Überprüfung der Packungsgüte und zur Feststellung des Ausschlußvolumens wird eine Lösung von "Blue Dextran 2000" (1 mg/ml) aufgetragen. Es handelt sich um einen Farbstoff, der mit dem Dextran verbunden ist und durch seine hohe Molmasse ( $2 \times 10^6$ ) wechselwirkungsfrei als möglichst kompakte Zone die Säule durchwandern soll [37]. Bei Ausbildung gekrümmter Zonen muß die Säule neu gepackt werden. Inhomogenitäten am Anfang der Säule verstärken sich bei der weiteren Trennung, weshalb hier besonders homogene Packungen wichtig sind. Da am unteren Ende der Säule die Packung meist besser ist, kann es sinnvoll sein, die Säule umgedreht zu verwenden ("upside-down-Methode") [38].

#### IV. Reagenzien und Laborpräparate

Folgende Startverbindungen wurden nach den referierten Arbeitsvorschriften synthetisiert:  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$  [39],  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{COD}]_2$  [40],  $\text{RhCl}(\text{TPP})_3$  [41],  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{TPP})_3$  [42],  $\text{RhH}(\text{TPP})_4$  [43].  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**2a**) und  $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  (**2d**) waren Präparate der Degussa AG. Die angegebenen TPPTS-Einwaagen beziehen sich auf das Monohydrat  $\text{TPPTS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , das man durch Eindampfen wäßriger Lösungen im Ölpumpenvakuum und mehrstündigem Trocknen des Rückstands im Ölpumpenvakuum bei max. 40 °C erhält.

#### V. Arbeitsvorschriften

(1) *Reinigung des Liganden TTPS.* Der nach bekannter Vorschrift [25] hergestellte Ligand bedurfte der nachfolgend beschriebenen Reinigungsoperationen.

Die TPPTS-Rohlösung wird mit Schwefelsäure bis  $\text{pH} = 0$  (Glaselektrode) angesäuert und dann zu einer Lösung von mindestens 3 Äquiv. Triisooctylamin in Toluol gegeben. Nach 30 min Rühren wird die wäßrige Phase verworfen und die Reextraktion mit 5%iger Natronlauge durchgeführt. Hierbei sammelt man die  $\text{pH}$ -Fraktion 4.3...4.9, die mehrmals mit Methylenchlorid gewaschen und nach Aufkonzentration gelchromatographisch gereinigt wird. Die Rohlösung enthält je nach Provenienz ca. 28 Gew.-% TPPTS, 2.5 Gew.-% TPPDS sowie die zugehörigen Phosphanoxide und Phosphansulfide, in geringen Mengen auch weitere von der Sulfonierung des Triphenylphosphans herrührende Verunreinigungen. Zur Gewinnung des reinen TPPTS werden 50 ml der Lösung auf eine mit Sephadex G-15 beschickte Säule aufgetragen ( $\phi$  40 mm,  $l$  95 cm). Die Chromatographie wird refractometrisch detektiert ( $\lambda$  330 nm). Bei einem Fluß von  $54 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  erhält man fünf Fraktionen nach Retentionszeiten von 85, 123, 159, 201 bzw. 268 min. Trotz des hohen Lösungsmittelflusses wurde TPPTS als 4. Fraktion in einer Reinheit > 95% gewonnen (Reinheitsbestimmung mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie und HPLC-Analyse; als Trihydrat nach Trocknen im Ölpumpenvakuum). Bemerkenswert ist die vollkommene Abtrennung des Phosphanoxids TPPOTS (< 0.1%, HPLC). Bei Durchführung der Gelchromatographie mit geringeren Flußraten können Trennungen bei Probenauftragsmengen von über 100 ml durchgeführt werden. Zur Reindarstellung großer TPPTS-Mengen muß die Aminextraktion [44] der Gelchromatographie vorgeschaltet werden. Die Gelchromatographie muß zur Abtrennung des Phosphanoxids benutzt werden, was auf extraktivem Wege nur unzureichend gelingt.

Gef.: C, 36.90; H, 2.50; O, 27.00; P, 5.29.  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{PS}_3$  (586.5) ber.: C, 36.86; H, 2.41; O, 27.28; P, 5.28%.  $^{31}\text{P}$ -NMR (109.3 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 5 °C):  $\delta$  -5.5 ppm.

(2) *Chlorotris[tris(natrium-m-sulfonatophenyl)phosphan]rhodium(I)-Nonahydrat (3).*

Variante A. Eine Lösung von 260 mg (1.0 mmol) **2a** in 20 ml Wasser wird nach Zugabe von 5.87 g (10 mmol) TPPTS in 10 ml Wasser etwa 3 h gerührt. Die Lösung enthält noch viel TPPTS und TPPOTS sowie geringe Mengen des zweikernigen Komplexes  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{TPPTS})_2]_2$ ; sie wird deshalb an einer Sephadex G-15-Säule chromatographisch gereinigt. Man erhält 1.46 g (33%) **3** als roten, glasartigen Feststoff.

Variante B. 100 mg (0.11 mmol) **2b** werden in einem Gemisch aus 20 ml Toluol und 10 ml Tetrahydrofuran gelöst. Diese Lösung wird mit 20 ml einer wäßrigen Lösung von 1.94 g (3.3 mmol) TPPTS unterschichtet. Nach 3 h kräftigem Rühren wäscht man die wäßrige Phase des Zweiphasensystems zweimal mit je 5 ml Methyl-

enchlorid. Reines **3** erhält man durch Säulenchromatographie an Sephadex G-15. Ausb. 180 mg (82%).

Variante C. 100 mg (0.4 mmol) **2c** werden in 10 ml Methylenchlorid gelöst. Hierzu gibt man 704 mg (1.2 mmol) TPPTS in 10 ml Wasser. Das Zweiphasensystem wird 30 min kräftig gerührt. Danach isoliert man die wäßrige Phase und extrahiert die organische Phase zweimal mit je 5 ml Wasser. Die vereinigten wäßrigen Phasen wäscht man dann zweimal mit je 5 ml Methylenchlorid. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt ist für die meisten Umsetzungen genügend rein. Es kann je nach exakter Stöchiometrie geringe Mengen TPPTS bzw.  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{TPPTS})(\text{COD})]_2$  enthalten, die sich durch Säulenchromatographie an Sephadex G-15 entfernen lassen. Ausb. 40 mg (93%).

Gef.: C, 32.30; H, 2.71; Cl, 1.88; P, 4.60; Rh, 51.51.  $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{ClNa}_9\text{O}_{36}\text{P}_3\text{RhS}_9$  (2005.7) ber.: C, 32.34; H, 2.70; Cl, 1.78; P, 4.63; Rh, 51.30%.  $^{31}\text{P}$ -NMR (109.3 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $5^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  34.6 (dd;  $^1J(\text{Rh}, \text{P}_A)$  144 Hz,  $\delta$  52.8 (dt;  $^1J(\text{Rh}, \text{P}_B)$  196 Hz;  $^2J(\text{Rh}, \text{P})$  41 Hz). -IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{SO})$  1206 (Sch, sst), 1181 (sst), 1027 (sst), 741 (sst), 545 (sst), 590 (sst).

(3) *Hydroxytris[tris(natrium-m-sulfonatophenyl)phosphan]rhodium(I)-Nonahydrat* (**4**). Variante A. Eine Lösung von 260 mg (1.0 mmol) **2a** in 20 ml Wasser wird nach Zugabe von 5.87 g (10 mmol) TPPTS gelöst in 10 ml Wasser etwa 15 h gerührt. Die entstandene Lösung aus **3**, TPPTS, TPPOTS und geringen Mengen  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{TPPTS})_2]_2$  läßt man mind. 24 h bei Raumtemperatur stehen und arbeitet dann säulenchromatographisch an Sephadex G-15 auf. So erhält man nach Eindampfen des roten Eluats im Vakuum den chlorfreien Komplex **4** in 70–90% Ausbeute als rotes Glas.

Variante B folgt der Variante C der Herstellung von  $\text{RhCl}(\text{TPPTS})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (**3**).

Variante C. Zu einer Lösung von 200 mg (0.1 mmol) **3** sowie 176 mg (0.3 mmol) TPPTS in 15 ml Wasser gibt man unter kräftigem magnetischen Rühren 500 mg (13 mmol) Natriumtetrahydridoborat. Hierbei erwärmt sich die Lösung. Man läßt 24 h rühren, zieht dann im Ölpumpenvakuum zur Trockne ab und chromatographiert zweimal an Sephadex G-15. Die erste Chromatographie sollte schnell erfolgen, weil sich das Natriumhydroxid auf der Säule aufkonzentriert. (Zu hohe pH-Werte sind nämlich wegen Hydrolysegefahr des Säulenmaterials zu vermeiden.) Nach einer zweiten Chromatographie erhält man 140 mg analysenreines **4** (70%).

Gef.: C, 33.59; H, 2.89; Cl, 0.0; O, 30.57; P, 4.33; Rh, 5.00; S, 14.10.  $\text{C}_{54}\text{H}_{55}\text{Na}_9\text{O}_{37}\text{P}_3\text{RhS}_9$  (1987.3) ber.: C, 33.63; H, 2.79; Cl, 0.00; O, 29.79; P, 4.68; Rh, 5.18; S, 14.51%.  $^{31}\text{P}$ -NMR (109.3 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $21^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  35.2 (dd;  $^1J(\text{Rh}, \text{P}_A)$  144 Hz),  $\delta$  53.6 (dt;  $^1J(\text{Rh}, \text{P}_B)$  195 Hz,  $^2J(\text{P}, \text{P})$  41 Hz). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{SO})$  1220 (Sch, sst), 1196 (sst), 1038 (sst), 787 (m), 624 (m), 527 (st).

(4) *Di- $\mu$ -chloro-[( $\eta^4$ -1,5-cyclooctadien)]bis[tris(natrium-m-sulfonatophenyl)phosphan]dirhodium(I)-Hexahydrat* (**5**). Eine Lösung von 469 mg (0.8 mmol) TPPTS in 10 ml Wasser wird zu einer Lösung von 200 mg (0.4 mmol) **2c** in 10 ml Methylenchlorid gegeben. Das Zweiphasensystem rührt man 12 h bei Raumtemperatur. Dann isoliert man die wäßrige Phase, wäscht die organische Phase zweimal mit je 5 ml Wasser und die vereinigten wäßrigen Phasen zweimal mit je 5 ml Methylenchlorid. Zur Entfernung von Methylenchlorid-Resten wird die wäßrige Lösung auf 3/4 des Volumens eingengt. Die so erhaltene Lösung wird an Sephadex G-15 chromatographiert. Ausb. 510 mg (73%); orangefarbenes Pulver. Eine korrekte Elementar-

analyse konnte wegen hartnäckig anhaftender Verunreinigungen durch 1,5-Cyclooctadien nicht erhalten werden.

$^{31}\text{P}$ -NMR (109.3 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $5^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  129.0 (d;  $^1J(\text{Rh}, \text{P})$  146 Hz).  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  2.14 (s, br;  $\text{CH}_2$ , 4H);  $\delta$  2.43 (s, br;  $\text{CH}_2$ , 4H);  $\delta$  4.54 (CH, 4H);  $\delta$  7.28–7.96 (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ , 24H). IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 1633 (m), 1399 (st); (SO) 1206 (Sch, sst), 1038 (st), 791 (st), 693 (m), 621 (m).

(5) *Carbonyl(hydrido)tris[tris(natrium-m-sulfonatophenyl)phosphan]rhodium(I)-Nonahydrat (6)*. Variante A. In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler suspendiert man 5.87 g (10 mmol) TPPTS in 250 ml Methanol. Nach Zugabe einer Lösung von 260 mg **2a** in 20 ml Methanol nimmt die Suspension in Sekundenfrist eine orangefarbene Farbe an. Daraufhin werden 11.4 ml einer 35%igen wäßrigen Formaldehyd-Lösung sowie 560 mg (14.3 mmol) Natriumhydroxid in 20 ml heissem Methanol hinzugefügt. Die Mischung wird dann 10 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen trennt man über eine Fritte den Feststoff ab (NaCl, TPPTS), der dann mit 20 ml Methanol gewaschen wird. **6** befindet sich in dem aufgefangenen Methanol und wird nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum säulenchromatographisch gereinigt.

Variante B. Die Synthese verläuft analog, wenn statt Methanol langsam 65 ml Wasser (auf die verschiedenen Schritte verteilt) als Lösungsmittel benutzt werden.

Variante C. In einem Schlenkrohr werden 600 mg (2.18 mmol) **2d** (37.4% Rh) mit 12.8 g (21.8 mmol) TPPTS versetzt und dann in 40 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe von 200 mg (5 mmol) Natriumhydroxid wird das Gemisch in den Glaseinsatz eines 100 ml-Laborautoklaven aus V2A-Stahl überführt und 12 h bei  $70^\circ\text{C}$  unter 70 bar  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Druck gesetzt. Nach chromatographischer Aufarbeitung erhält man 3.50 g (80%) **6** als rotes Glas. Die Synthese kann bei gleicher Ausbeute auch ausgehend von **2a** erfolgen.

Variante D. 100 mg (0.39 mmol) **2f** und 2.29 g (3.9 mmol) TPPTS werden in 10 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird unter  $\text{CO}$ -Atmosphäre (Normaldruck) 18 h gerührt. Nach Zusatz von 70 ml Methanol wird der Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird gelchromatographisch gereinigt. Ausb. 540 mg (70%).

Gef.: C, 33.15; H, 2.59; P, 4.49; Rh, 5.40;  $\text{C}_{55}\text{H}_{55}\text{Na}_9\text{O}_{37}\text{P}_3\text{RhS}_9$  (1999.3) ber.: C, 33.04; H, 2.77; P, 4.65; Rh, 5.15%.  $^{31}\text{P}$ -NMR (109.3 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $5^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{P})$  44.4 ( $^1J(\text{Rh}, \text{P})$  156 Hz).  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$  7.05–7.81 (m, 36H),  $\delta \text{RhH}$  –9.68 ppm (1H;  $^2J(\text{P}, \text{H})$  13.5 Hz).

(6) *trans-Carbonyl(hydroxy)bis[tris(natrium-m-sulfonatophenyl)phosphan]rhodium(I)-Hexahydrat (7)*. Variante A. Zu einer Lösung von 2.29 g (3.9 mmol) TPPTS in 30 ml Wasser werden unter starkem Rühren 100 mg (0.39 mmol) festes **2f** gegeben. Nach 12 h wird im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in wenig Wasser aufgenommen und an Sephadex G-15 chromatographiert. Ausb. 310 mg (58%); rotbraunes Glas.

Variante B. Eine Lösung von 250 mg (0.12 mmol) **6** nach Vorschrift 5 in 20 ml Wasser wird 12 h im Vakuum zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das so erhaltene Reaktionsgemisch säulenchromatographisch an Sephadex G-15 aufgetrennt. Ausb. 110 mg (63%).

Gef.: C, 32.56; H, 2.73; O, 30.13; P, 4.38; Rh, 7.21;  $\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{Na}_6\text{O}_{26}\text{P}_2\text{RhS}_6$  (1392.8) ber.: C, 31.90; H, 2.68; O, 29.86; P, 4.45; Rh, 7.38%.  $^{31}\text{P}$ -NMR (109.3 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $21^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  31.8 (d;  $^1J(\text{Rh}, \text{P})$  129 Hz).  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $28^\circ\text{C}$ ):

$\delta$  7.39–7.83 ppm (m). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CO})$  1989,  $\nu(\text{SO})$  1196 (Sch. st), 1040 (sst), 994 (st), 791 (st), 690 (m).

(7) *trans-Carbonyl(chloro)bis[tris(natrium-m-sulfonatophenyl)phosphan]rhodium(I)-Hexahydrat (8)*. 1.84 g (1.0 mmol) **3** werden in 40 ml  $\text{N}_2$ -gesättigtem Wasser gelöst. In die rote Lösung wird über ein mit Fritte versehenes Gaseinleitungsrohr 10 min Kohlenmonoxid eingeleitet. Die Lösung hellt sich bei Beginn des Einleitens auf. Nach Säulenchromatographie des Rohprodukts an Sephadex G-15 erhält man 1.22 g (95%) analysenreines **8** als gelbes Glas. Die Darstellung kann auch ausgehend von  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$  erfolgen [45].

Gef.: C, 31.50; H, 2.70; Cl, 2.50; O, 29.94; P, 4.18; Rh, 7.30; S, 13.35.  $\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{ClNa}_6\text{O}_{25}\text{P}_2\text{RhS}_6$  (1411.3) ber.: C, 31.49; H, 2.57; Cl, 2.51; O, 29.34; P, 4.39; Rh, 7.29; S, 13.63%.  $^{31}\text{P}$ -NMR (109.3 Mz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $5^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  31.3 (d;  $^1J(\text{Rh}, \text{P})$  128 Hz).

(8) *Bis[( $\mu$ -hydroxo)bis[tris(natrium-m-sulfonatophenyl)phosphan]rhodium(I)-Dodecahydrat (9)*. Eine Lösung von 250 mg (0.13 mmol) **3** in 20 ml dest. Wasser wird zuerst mit 5 ml (5.15 g, 0.102 mol) Hydrazinhydrat versetzt und dann 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum einer Ölpumpe vollständig abgezogen. Der feste Rückstand wird an Sephadex G-15 chromatographisch gereinigt. Ausb. 140 mg (79%); rotbraunes Glas.

Gef.: C, 32.35; H, 2.62; Cl, 0.0; O, 29.57; P, 4.33; Rh, 7.20; S, 14.42.  $\text{C}_{72}\text{H}_{72}\text{Na}_{12}\text{O}_{50}\text{P}_4\text{Rh}_2\text{S}_{12}$  (2729.6) ber.: C, 31.58; H, 2.73; Cl, 0.0; O, 29.31, P, 4.53; Rh, 7.53; S, 14.09%.  $^{31}\text{P}$ -NMR (109.3 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $21^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  58.9 (d;  $^1J(\text{Rh}, \text{P})$  203 Hz). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1635 (m), 1464 (m), 1396 (m), 1192 (Sch. sst), 1037 (st).

## Literatur

- 1 W.A. Herrmann, J.A. Kulpe, J. Kellner, H. Riepl, H. Bahrmann und W. Konkol, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 408.
- 2 (a) G.W. Parshall und R.E. Putscher, *J. Chem. Educ.*, 63 (1986) 189; (b) G.W. Parshall, *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York, 1980.
- 3 F.R. Hartley, *Supported Metal Complexes*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (Holland), 1985.
- 4 R.A. Dubois, P.E. Garrou, K.D. Lavin und H.R. Allcock, *Organometallics*, 3 (1984) 649.
- 5 R.A. Dubois, P.E. Garrou, K.D. Lavin und H.R. Allcock, *Organometallics*, 5 (1986) 460.
- 6 E.G. Kuntz, *Französ. Pat.* 2.314.910 v. 20. 6. 1975 (Rhône-Poulenc Ind.).
- 7 H. Bahrmann und H. Bach, *Phosph. Sulfur*, 30 (1987) 611.
- 8 K. Weissermel und H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 3. Aufl., S. 142, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988.
- 9 E.G. Kuntz, DP 2.700.904 C2 vom 20. 10. 1983 (Rhône-Poulenc Ind.).
- 10 W.A. Herrmann et al., DE 3.822.036.9, Priorität 30. 6. 1988 (Ruhrchemie AG).
- 11 J.A. Kulpe, Dissertation, Technische Universität München, 1989.
- 12 S. Ahrland, J. Chatt, N.R. Davies und A.A. Williams, *J. Chem. Soc. (London)*, (1958) 276; H. Schindlbauer, *Monatsh. Chemie*, 96 (1965) 2051.
- 13 A.F. Borowski, D.J. Cole-Hamilton und G. Wilkinson, *Nouv. J. Chim.*, 2 (1977) 137.
- 14 E.G. Kuntz, *Chemtech*, (1987) 570.
- 15 L.D. Pettitt und H.M.N.H. Irving, *J. Chem. Soc. (London)*, (1964) 5336.
- 16 G. Schwarzenbach und M. Schellenburg, *Helv. Chim. Acta*, 48 (1965) 28.
- 17 G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3683.
- 18 DE 3.135.127A1 vom 4. 9. 1981 (Johnson Matthey Corp.; Erf. B.A. Russell, B.A. Murrer).
- 19 R.T. Smith, R.K. Ungar und M.C. Baird, *Trans. Met. Chem.*, 7 (1982) 288.
- 20 Y. Amrani, L. Lecomte, D. Sinou, J. Bakos, I. Toth und B. Heil, *Organometallics*, 8 (1989) 542; L. Lecomte und D. Sinou, *J. Mol. Catal.*, 52 (1989) L21.
- 21 F. Joó und Z. Tóth, *J. Mol. Catal.*, 8 (1980) 369.
- 22 C. Larpent, R. Dabard und H. Patin, *New J. Chem.*, 12 (1988) 907.



- 22 P. Kalck, P. Escaffre, F. Serein-Spiran, A. Thorez, B. Beson, V. Colleuille und R. Perron, *New. J. Chem.*, 12 (1988) 687.
- 23 B. Fontal, J. Orlewski, C.C. Santini und J.M. Basset, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 4322.
- 24 W.A. Herrmann, J. Kellner und H. Riepl, *J. Organomet. Chem.*, 389 (1990) 103.
- 25 B. Cornils et al., EP 0107006 vom 2. 5. 1984 (Ruhchemie AG).
- 26 C. Larpent, R. Dabard und H. Patin, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 2922.
- 27 Fractogel TSK, Produktinformation der Fa. Merck, S. 17f.
- 28 Ch. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallics, A Concise Introduction*, S. 412, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1989.
- 29 J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton und R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, S. 631, University Science Books, Mill Valley, Calif./USA 1987.
- 30 (a) M.A. Bennett und P.A. Longstaff, *Chem. Ind. (London)*, (1965) 846; (b) J.F. Young, F.H. Jardine, J.A. Osborn und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1965) 131.
- 31 T. Yoshida, D.L. Thorn, T. Okano, J.A. Ibers und S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 4212.
- 32 R.A. Michelin, G. Strukul, N. Brescianai-Pahor, E. Zangrando und L. Randaccio, *Inorg. Chim. Acta*, 84 (1984) 229.
- 33 I.T. Horvath, R.V. Kastrup, A.A. Oswald und E.J. Mozeleski, *Catal. Lett.*, 2 (1989) 85.
- 34 R.B. King, A.D. King, M.Z. Iqbal, C.C. Frazier und R.M. Hanes, in: *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Vol. 2, S. 25, Plenum Publishing Corp., New York 1978.
- 35 C. Larpent und H. Patin, *J. Mol. Catal.*, 44 (1988) 191.
- 36 S.J. La Placa und J.A. Ibers, *Acta Crystallogr. (Kopenhagen)*, 18 (1965) 511.
- 37 J. Kandzia, *Pharmacia, LKB aktuell (Zeitschrift der gleichnamigen Firma; Sephadex-Hersteller)*, Bd. 3, Nr. 1, Jg. 1988, S. 3.
- 38 Gelfiltration, Produktinformation der Fa. Pharmacia.
- 39 Yu.S. Varshavskii und T.G. Cherkasova, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, 12 (1967) 899.
- 40 G. Giordana und R.H. Crabtree, *Inorg. Synth.*, 19 (1979) 218.
- 41 J.A. Osborn und G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, 10 (1967) 67; vgl. Ref. 42, S. 2010.
- 42 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, in G. Bauer (Hrsgb.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Band III, S. 1977, Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart 1981.
- 43 N. Ahmed, J.J. Levison, S.D. Robinson und M.F. Uttley, *Inorg. Synth.*, 15 (1974) 45.
- 44 DE 3.235.030 vom 22. 9. 1982 (Ruhchemie AG).
- 45 J. Kellner, *Dissertation, Technische Universität München*, 1989.