

Neuartige basische Liganden für die homogenkatalytische Methanolcarboxylierung

XXIX *. Kieselgelfixierte (Ether-Phosphan)Rhodium-Komplexe in der katalytischen Hydrocarboxylierung von Methylacetat zu Ethylidendiacetat

Ekkehard Lindner *, Erhard Glaser, Hermann August Mayer und Peter Wegner
 Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 18. Mai 1990)

Abstract

The heterogenized (ether-phosphane)rhodium complexes $[\text{SiO}_2][-\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{-Si}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{R})\text{D}]_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ (**2a-d**) are obtained from the silica anchored silylalkyl(ether-phosphanes) **1a-d** [$\text{R} = \text{Ph}$; $\text{D} = \text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ (**a**), $\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ (**b**), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (**c**); $\text{R} = \text{D} = \text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ (**d**)] and $[\mu\text{-ClRh}(\text{CO})_2]_2$. The palladium complex $[\text{SiO}_2][-\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]_2\text{PdCl}_2$ (**4**) is formed by addition of $(\text{COD})\text{PdCl}_2$ to the heterogenized alkylidiphosphane $[\text{SiO}_2][-\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{-Si}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]$ (**3**). High pressure experiments provide information on conversion and selectivity in the hydrocarboxylation of methylacetate to ethylidenediacetate, if parameters like pressure, temperature, ether moieties in the ligands **1a-d**, and composition of catalyst and synthesis gas are varied. To investigate the influence of temperature and pressure on the leaching of metals, the supported catalysts are recovered and re-used. *trans*- $(\text{P} \sim \text{O})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ (**7e**) is formed in homogeneous phase by reaction of $[\mu\text{-IRh}(\text{CO})_2]_2$ (**5**) with the ligand **6e** [$\text{P} \sim \text{O} = \text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$]. Oxidative addition of CH_3I to **7e** affords *trans*- $(\text{P} \sim \text{O})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{CH}_3)(\text{I})_2$ (**9e**). In the presence of CO methyl migration in **9e** leads to *trans*- $(\text{P} \sim \text{O})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\text{I})_2$ (**10e**). Reductive elimination of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{I}$ from **10e** regenerates **7e**, probably via the cationic intermediate [*trans*- $(\text{P} \sim \text{O})\text{-}(\overline{\text{P}} \text{O})\text{Rh}(\text{CO})(\text{COCH}_3)\text{I}][\text{I}]$] (**8e**). The unstable cationic (ether-phosphane)rhodium complex [*trans*- $(\text{P} \sim \text{O})(\overline{\text{P}} \text{O})\text{Rh}(\text{CO})(\text{COCH}_3)\text{I}][\text{ClO}_4]$ (**11e**) which is isostructural to **8e** is obtained by I^- abstraction from **10e**.

* Für XXVIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

Zusammenfassung

Die heterogenisierten (Ether-Phosphan)rhodium-Komplexe $[\text{SiO}_2][-\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{D}]_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ (**2a-d**) erhält man durch Umsetzung der kieselgel-fixierten Silylalkyl(ether-phosphane) **1a-d** [$\text{R} = \text{Ph}$; $\text{D} = \text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ (**a**), $\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ (**b**), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (**c**); $\text{R} = \text{D} = \text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ (**d**)] mit $[\mu\text{-ClRh}(\text{CO})_2]_2$. Der Palladiumkomplex $[\text{SiO}_2][-\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]_2\text{PdCl}_2$ (**4**) entsteht durch Einwirkung von $(\text{COD})\text{PdCl}_2$ auf das heterogenisierte Alkyldiphenylphosphan $[\text{SiO}_2][-\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]$ (**3**). Hochdruckversuche geben Aufschluß, welche Auswirkungen auf Umsatz und Selektivität in der Hydrocarbonylierung von Methylacetat zu Ethylidendiacetat zu erwarten sind, wenn Parameter wie Druck, Temperatur, Etherreste in den Liganden **1a-d** sowie Katalysator- und Synthesegaszusammensetzung variiert werden. Wiederverwendung der heterogenisierten Katalysatoren zeigt den Einfluß von Temperatur und Druck auf das "leaching" der Metalle vom Träger. Der Komplex $\text{trans}(\text{P} \sim \text{O})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ (**7e**) bildet sich in homogener Phase aus $[\mu\text{-IRh}(\text{CO})_2]_2$ (**5**) und dem Liganden **6e** [$\text{P} \sim \text{O} = \text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$]. Unter oxidativer Addition von CH_3I geht **7e** in $\text{trans}(\text{P} \sim \text{O})_2\text{-Rh}(\text{CO})(\text{CH}_3)(\text{I})_2$ (**9e**) über. In Gegenwart von CO findet in **9e** eine Methylwanderung zu $\text{trans}(\text{P} \sim \text{O})_2\text{-Rh}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\text{I})_2$ (**10e**) statt. Durch reduktive Eliminierung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{I}$ reagiert **10e** zur Ausgangsverbindung **7e** zurück, vermutlich über die kationische Zwischenstufe $[\text{trans}(\text{P} \sim \text{O})(\text{P} \sim \text{O})\text{Rh}(\text{CO})(\text{COCH}_3)\text{I}][\text{I}]$ (**8e**). Der zu **8e** isostrukturelle, instabile kationische (Ether-Phosphan)rhodium-Komplex $[\text{trans}(\text{P} \sim \text{O})(\text{P} \sim \text{O})\text{Rh}(\text{CO})(\text{COCH}_3)\text{I}][\text{ClO}_4]$ (**11e**) kann durch Iodid-Abstraktion aus **10e** erhalten werden.

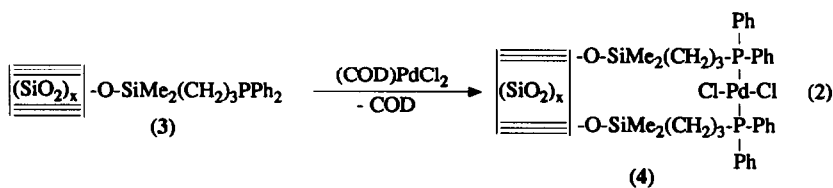
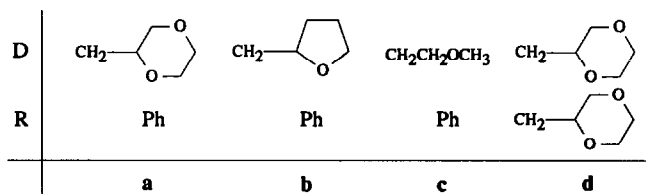
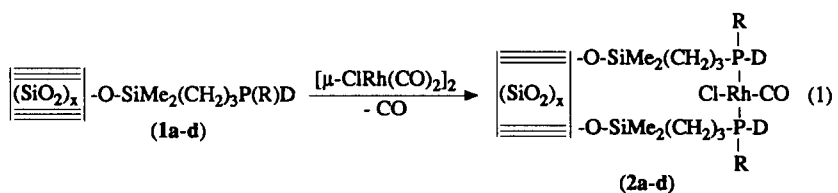
Einleitung

Ethylidendiacetat ist ein Zwischenprodukt [2-6], das sich in wichtige Grundstoffe für die Polymerchemie wie Vinylacetat umwandeln läßt [7]. Seine Hydrolyse liefert Acetanhydrid und Acetaldehyd [8-10]. Mit Hilfe eines aus RhCl_3 , PdCl_2 und LiI bestehenden homogenen Katalysatorsystems, das außerdem Ether-Phosphane [11-13] als Steuerliganden enthält, gelingt es in einem Hochdruckprozeß aus Methylacetat bei nahezu quantitativem Umsatz Ethylidendiacetat mit Selektivitäten von bis zu 85% zu gewinnen [14]. Ein genereller Nachteil homogener Katalysatoren ist jedoch ihre meist kostenintensive Abtrennung vom Produkt.

Vorliegende Arbeit befaßt sich mit Versuchen zur Heterogenisierung der Rhodium- und Palladium-Spezies durch an Kieselgel gebundene (Ether-Phosphan)-Liganden [15,16]. Diese trägerfixierten Katalysatoren werden auf ihre Tauglichkeit bei der Hochdrucksynthese von Ethylidendiacetat aus Methylacetat überprüft. Sie ist im Prinzip aus zwei Teilschritten aufgebaut, einer Rhodium-induzierten Carbonylierung von Methyljodid und einer Hydrierung von Acetanhydrid, an der Palladium beteiligt ist. Um den Einfluß der Ether-Phosphane während des Carbonylierungsschritts zu untersuchen, wurde das Verhalten von entsprechenden Rhodium-Komplexen in homogener Phase gegenüber Methyljodid und Kohlenmonoxid untersucht [17,18].

Resultate und Diskussion

Mit (Ether-Phosphan)ruthenium(II)-Komplexen konnte die für das Reaktionsverhalten bestimmende geringere Basizität des Sauerstoffs im Dioxanylrest im Vergleich zu anderen Etherresten nachgewiesen werden [19]. Diese Eigenschaft wirkt sich bei Carbonylierungen vorteilhaft auf Umsatz und Selektivität aus, da nicht zu starke Metall-Sauerstoff-Kontakte den für Katalysezyklen wichtigen "Auf- und Zuklappmechanismus" begünstigen. Deshalb fanden die dioxan- und THF-haltigen heterogenisierten (Ether-Phosphan)rhodium-Komplexe **2a,b** als Carbonylierungsreagentien bevorzugt Verwendung. Man erhält sie, wie auch die analogen Komplexe **2c,d**, gemäß Gl. 1 durch Umsetzung der kieselgelfixierten Silylalkyl(ether-phosphane) **1a-d** [15,20] mit $[\mu\text{-ClRh}(\text{CO})_2]_2$ in Dichlormethan als blaßgelbe, weitgehend luftstabile Feststoffe (Schema 1). Für den Hydrierungsschritt eignet sich der kieselgelfixierte Palladiumkomplex **4**. Er bildet sich bei der Einwirkung des heterogenisierten Alkyldiphenylphosphans **3** auf $(\text{COD})\text{PdCl}_2$ in Chloroform als hellgelber, luftstabiler Festkörper (Gl. 2 in Schema 1). Die Charakterisierung der Verbindungen **2a-d** und **4** erfolgte ^{31}P -CP-MAS-NMR- und IR-spektroskopisch (vgl. Tab. 1). Wegen der großen Linienbreite ist die ^{103}Rh - ^{31}P -Kopplung in den ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektren nicht sichtbar. Trotzdem sind möglicherweise gebildete dimere halogenverbrückte Rhodium- und Palladium-Komplexe mit nur einem (Ether-Phosphan)-Liganden auf Grund der ^{31}P -chemischen Verschiebung auszuschließen [1,21]. Außerdem erscheint für die heterogenisierten Rhodium-Komplexe **2a-d** im IR-Spektrum nur eine Bande für $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ [22].



Schema 1.

Tabelle 1

³¹P- und ²⁹Si-CP-MAS-NMR-Daten (δ in ppm) und IR-Valenzschwingungen (cm^{-1}) in den Spektren von **2a-d** und **4**

	³¹ P ^a	²⁹ Si ^b	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ^c
2a	16.6	12.2	1974s
2b	17.6	12.4	1974s
2c	15.9	12.3	1979s
2d	11.5	12.1	1979s
4	14.4	13.2	

^a Standard $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. ^b Standard Q8M8 [23]. ^c In KBr.

Hochdruckversuche

Aus der Zusammenstellung gemäß Tab. 2 ergibt sich der Einfluß der Reaktionstemperatur auf Umsatz und Selektivität bei der Ethylidendiacylatsynthese aus Methylacetat. Komplex **2a** bewirkt bereits bei 130°C nach 200 Minuten durch Carbonylierung zu Acetanhydrid einen Methylacetatumsatz von ca. 20% (Gl. 4 in Schema 2). Jedoch setzt die Hydrierung zu Ethylidendiacylat erst oberhalb 170°C ein (Gl. 7 in Schema 2). Bei 190°C beträgt der Umsatz schließlich 75% bei einer Selektivität zu Ethylidendiacylat (= EDA) von knapp 50%. Die Verlängerung der Reaktionszeit auf 300 Minuten führt zu einer Umsatzsteigerung auf fast 90%, die Selektivitäten verändern sich dabei nur unwesentlich. Bei Verwendung von **2b** sind

Tabelle 2

Einfluß der Reaktionstemperatur in der Hydrocarbonylierung von Methylacetat zu Ethylidendiacylat. Carbonylierungskatalysator **2a** (Nr. 1–6) und **2b** (Nr. 7–10), Hydrierungskatalysator **4** (Synthesegasdruck bei Reaktionstemperatur: $P = \text{const.} = 50$ bar, $\text{CO}/\text{H}_2 = 2/1$, molare Verhältnisse: $\text{MeOAc}/\text{Ligand}/\text{Rh}/\text{Pd} = 1600/4/2/1$)

Nr.	Umsatz (%)	Selektivitäten (%)							T^a ($^\circ\text{C}$)	t^b (min)
		AcH	CH_3I	EtOAc	ViOAc	EDA	Ac_2O	HOAc		
1	19.6	1.5	10.0	0.4	0.5	1.3	78.5	7.6	130	200
2	40.8	1.1	6.7	0.3	2.5	15.6	68.2	5.6	150	200
3	60.9	1.2	4.6	0.2	3.2	18.1	65.1	7.6	170	200
4	74.9	2.0	2.0	0.5	3.7	48.3	34.5	9.0	190	200
5	84.5	1.2	1.5	0.4	3.2	43.8	39.8	9.8	190	250
6	88.8	1.0	1.2	0.4	2.7	46.6	37.9	9.8	190	300
7	14.7	2.9	18.5	0.5	0.0	1.7	68.5	7.7	130	200
8	27.3	2.0	12.9	0.3	0.9	2.7	73.0	8.1	150	200
9	37.0	1.1	8.4	0.3	1.2	1.6	77.5	9.8	170	200
10	66.7	2.6	2.9	0.5	4.4	50.1	33.8	5.7	190	200
1/2 ^c	37.4	1.7	8.5	0.4	2.0	17.0	39.1	31.1	190	200
4/2 ^c	26.4	1.9	10.6	0.5	0.8	3.7	52.1	30.3	190	200
1/3 ^d	22.2	2.5	12.3	0.5	0.9	2.8	56.8	24.1	190	200
7/2 ^c	29.6	2.0	9.1	0.4	1.4	5.0	65.0	16.7	190	200
10/2 ^c	19.1	3.5	16.1	0.7	0.8	3.4	53.3	22.1	190	200
7/3 ^d	17.6	3.1	14.6	0.5	0.7	2.1	59.6	19.3	190	200

^a Reaktionstemperatur. ^b Reaktionszeit. ^c 1. Wiederverwendung des Katalysators. ^d 2. Wiederverwendung des Katalysators.



Schema 2.

die Selektivitäten sehr ähnlich, der Umsatz bleibt indessen hinter **2a** zurück. Dieser Sachverhalt steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Cobalt-katalysierten Methanol(hydro)carbonylierung, bei der die O-Funktion im Dioxanylrest ebenfalls eine für den "Auf- und Zuklappmechanismus" im Katalyseprozeß optimale Metall-Sauerstoff-Wechselwirkung erzeugt [12,13]. Insgesamt läßt sich für **2a,b** in einem Temperaturbereich von 130–190 °C ein weitgehend linearer Zusammenhang zwischen Umsatz und Reaktionstemperatur feststellen (vgl. Tab. 2).

Die heterogenisierten Komplexe aus den Versuchen bei 130 (Tab. 2, Nr. 1 und Nr. 7) und 190 °C (Tab. 2, Nr. 4 und Nr. 10) wurden durch Filtration zurückgewonnen und bei 190 °C unter abermaligem Hinzufügen eines 30-fachen Überschusses von Lithiumiodid erneut eingesetzt. Mit dem schon in den Experimenten 1 und 7 verwendeten Katalysatorsystem tritt ein Rückgang des Umsatzes auf etwa die Hälfte ein (vgl. Tab. 2, Nr. 1/2 und Nr. 7/2), bei dem aus den Versuchen 4 und 10 auf ein Drittel (vgl. Tab. 2, Nr. 4/2 und Nr. 10/2). Die EDA-Selektivität fällt im Vergleich zum Umsatz noch stärker ab. Elementaranalysen der Autoklavenreaktionslösungen, aus denen sich ein "leaching" von 30–50% Rhodium und von bis zu 70% Palladium ergibt, bestätigen diese Beobachtung. Wahrscheinlich bilden sich unter den Reaktionsbedingungen im Autoklaven auf dem Kieselgel Phosphoniumiodide. Elementaranalysen der festen Autoklavenrückstände ergeben einen Iodgehalt von bis zu 10%, außerdem erscheinen in den ³¹P-CP-MAS-NMR-Spektren Signale im Bereich von δ = 25, die für Phosphoniumsalze charakteristisch sind [24]. Schließlich wurden die aus den Versuchen 1/2 und 7/2 resultierenden unlöslichen Katalysatorbestandteile rückgeführt und das Reaktionsgemisch auf 190 °C erwärmt. Der Umsatz wird dabei wiederum nahezu halbiert (vgl. Tab. 2, Nr. 1/3 und Nr. 7/3) während die EDA-Selektivität gegen Null absinkt.

Heterogenisierte Katalysatoren, bei denen der Ligand an Kieselgel gebunden ist, erleiden einen Aktivitätsverlust insbesondere durch Ablösen des Metalls vom Träger [25–28]. Dieses "leaching" nimmt mit steigender Reaktionstemperatur beim Autoklavenprozeß zu. Mildere Bedingungen sollten den Vorgang zurückdrängen, jedoch ergibt sich aus den in Tab. 2 beschriebenen Experimenten, daß die Hydrocarbonylierung von Methylacetat zu Ethylidendiacetat zur Erzielung von akzeptablen Umsätzen und Selektivitäten höhere Temperaturen erfordert.

Tabelle 3

Einfluß des Reaktionsdrucks in der Hydrocarbonylierung von Methylacetat zu Ethylidendiacetat. Carbonylierungskatalysator **2a** (Nr. 11–15) und **2b** (Nr. 16–20), Hydrierungskatalysator **4** (CO/H₂ = 2/1, T = 190 °C, t = 200 min, molare Verhältnisse: MeOAc/Ligand/Rh/Pd = 1600/4/2/1)

Nr.	Umsatz (%)	Selektivitäten (%)							P ^a (bar)
		AcH	CH ₃ I	EtOAc	ViOAc	EDA	Ac ₂ O	HOAc	
11	21.1	0.5	6.8	0.0	0.2	7.9	43.4	41.1	30
12	55.9	2.7	2.9	0.5	3.7	28.4	50.6	11.2	40
12/2 ^b	24.1	2.8	10.1	0.5	1.0	3.5	57.5	24.4	40 ⁱ
12/3 ^c	12.4	2.7	20.4	0.8	0.3	0.8	44.8	30.0	40
13	74.9	2.0	2.0	0.5	3.7	48.3	34.5	9.0	50
14	72.9	1.9	2.1	0.4	4.2	44.4	37.1	9.8	65
15	89.0	0.7	1.0	0.4	2.9	39.0	49.1	6.8	95
16	6.9	0.3	30.3	0.0	0.0	0.0	2.1	66.9	30
17	53.4	2.0	3.0	0.4	2.8	18.7	44.2	33.8	40
18	66.7	2.6	2.9	0.5	4.4	50.1	33.8	5.7	50
19	68.6	1.6	2.3	0.4	3.2	37.5	44.7	10.2	65
20	84.4	0.7	1.2	0.4	2.9	33.9	54.4	6.5	95

^a Konstanter Druck bei Reaktionstemperatur. ^b 1. Wiederverwendung des Katalysators. ^c 2. Wiederverwendung des Katalysators.

Zur Überprüfung der Druckabhängigkeit der Bildung von Ethylidendiacetat wurde eine weitere Versuchsreihe mit den heterogenisierten Rhodiumkomplexen **2a,b** durchgeführt (vgl. Tab. 3). Dabei zeigt sich, daß bei einer Reaktionstemperatur von 190 °C zur Erzielung höherer Methylacetatumsätze mindestens 40 bar erforderlich sind. Eine Steigerung des Drucks von 50 auf 65 bar verändert die Ergebnisse nur unwesentlich. Deutliche Umsatzsteigerung tritt bei einem konstanten Druck von 95 bar ein. Offensichtlich beginnt die Reaktion unter diesen Bedingungen schneller, erkennbar an einer sofortigen Druckabnahme des Synthesegases im Vorratsbehälter nach dem Aufheizen. Gleichzeitig sinkt die Selektivität zu EDA auf unter 40% ab.

Das Katalysatorgemisch aus Ansatz 12 (vgl. Tab. 3) wurde durch Filtration zurückgewonnen und erneut eingesetzt, um eine eventuelle Druckabhängigkeit des "leaching" der Metalle vom Träger nachzuweisen (vgl. Tab. 3, Nr. 12/2 und Nr. 12/3). Die Resultate entsprechen denjenigen bei 50 bar (vgl. Tab. 2). Ein niedrigerer Reaktionsdruck behebt das Ablösen der Metalle vom Träger demnach nicht. Bemerkenswerterweise erreicht man bei 50 bar mit **2a,b** eine maximale EDA-Selektivität von ca. 50%, die bei höheren Drucken wieder abfällt. Deshalb wurden zum Vergleich die fixierten Rhodium-Komplexe **2c,d** bei den für **2a,b** gefundenen optimalen Bedingungen von 190 °C und 50 bar eingesetzt (vgl. Tab. 4). Allerdings bewirkt **2c** lediglich einen Umsatz von 35% bei einer EDA-Selektivität von unter 20%. Mit **2d** erzielt man zwar einen mit **2b** vergleichbaren Umsatz, jedoch fällt hier die EDA-Selektivität unter 30% ab. Insgesamt liefert also der dioxanhaltige Rhodium-Komplex **2a** die beste EDA-Selektivität.

Schließlich wurde noch der Frage nachgegangen, ob mit einer Verdopplung des Palladiumgehalts im Katalysatorsystem eine Steigerung der EDA-Selektivität einhergeht. Mit **2a,b** verringern sich unter diesen Bedingungen jedoch Umsatz und Selektivität zu EDA zugunsten einer erhöhten Bildung von Essigsäure (vgl. Tab. 5). Unter Verzicht der Palladiumkomponente beträgt bei gleichem Synthesegasverhältnis

Tabelle 4

Einfluß der Liganden **1a–d** in der Hydrocarbonylierung von Methylacetat zu Ethylidendiacetat. Carbonylierungskatalysator **2a–d**, Hydrierungskatalysator **4** ($\text{CO}/\text{H}_2 = 2/1$, $P = \text{const.} = 50 \text{ bar}$, $T = 190^\circ \text{C}$, $t = 200 \text{ min}$, molare Verhältnisse: $\text{MeOAc}/\text{Ligand}/\text{Rh}/\text{Pd} = 1600/4/2/1$)

Nr.	Lig.	Umsatz (%)	Selektivitäten (%)						
			AcH	CH_3I	EtOAc	ViOAc	EDA	Ac_2O	HOAc
21	1a	74.9	2.0	2.0	0.5	3.7	48.3	34.5	9.0
22	1b	66.7	2.6	2.9	0.5	4.4	50.1	33.8	5.7
23	1c	34.5	2.7	6.6	0.7	2.5	18.2	43.0	26.1
24	1d	64.4	2.0	2.5	0.4	2.7	29.4	45.5	17.4

Tabelle 5

Einfluß des Rh/Pd-Verhältnis in der Hydrocarbonylierung von Methylacetat zu Ethylidendiacetat. Carbonylierungskatalysator **2a** (Nr. 25–28) und **2b** (Nr. 29–31), Hydrierungskatalysator **4** ($P = \text{const.} = 50 \text{ bar}$, $T = 190^\circ \text{C}$, $t = 200 \text{ min}$, molare Verhältnisse: $\text{MeOAc}/\text{Ligand}/\text{Rh} = 800/2/1$)

Nr.	Umsatz (%)	Selektivitäten (%)							Rh/Pd	CO/H_2
		AcH	CH_3I	EtOAc	ViOAc	EDA	Ac_2O	HOAc		
25	74.9	2.0	2.0	0.5	3.7	48.3	34.5	9.0	2/1	2/1
26	68.4	1.6	2.3	0.5	3.0	43.1	29.2	20.1	1/1	2/1
27	55.6	4.3	2.9	0.6	4.2	37.1	39.5	11.3	^a	2/1
28	67.4	0.4	2.4	0.2	1.8	7.1	81.7	6.4	^a	10/1
29	66.7	2.6	2.9	0.5	4.4	50.1	33.8	5.7	2/1	2/1
30	41.2	2.5	4.9	0.6	2.4	16.4	56.3	16.8	1/1	2/1
31	62.6	0.1	2.8	0.2	1.8	6.5	81.5	6.7	^a	10/1

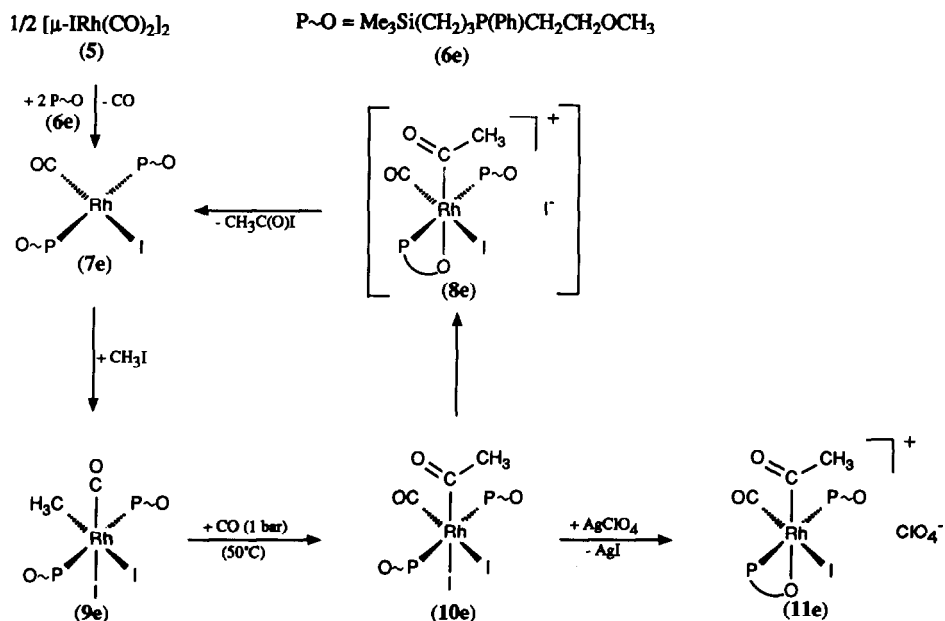
^a Ohne Palladium.

($\text{CO}/\text{H}_2 = 2/1$) die EDA-Selektivität 37%, jedoch zulasten eines schlechteren Umsatzes von ca. 55%. Offensichtlich beteiligt sich auch Rhodium maßgeblich am Hydrierungsschritt. Erhöht man das Synthesegasverhältnis CO/H_2 auf 10/1, so tritt erwartungsgemäß fast ausschließlich Carbonylierung zu Acetanhydrid ein.

Untersuchungen zum Katalysezyclus

Die festen Autoklavenrückstände enthalten farblose, wasserlösliche Kristalle, die auf Grund von IR-Spektren das Acetation enthalten. Bei niedrigen Methylacetatumsätzen tritt im Produktgemisch ein relativ hoher CH_3I -Anteil auf. Dies bestätigt das der Carbonylierungsreaktion vorgelagerte Gleichgewicht (Gl. 3a) [29] und erklärt den zur Spaltung von Methylacetat notwendigen LiI-Überschuß, um das Gleichgewicht auf die rechte Seite zu verschieben. CH_3I wird anschließend zu $\text{CH}_3\text{C(O)I}$ carbonyliert (Gl. 3b), das mit LiOAc unter Rückbildung von LiI abreagiert (Gl. 3c) [30].

Im zweiten Reaktionsschritt findet die Palladium-katalysierte Hydrierung von Acetanhydrid zu Acetaldehyd unter Abspaltung von Essigsäure statt (Gl. 5). Die Bildung von Ethylidendiacetat (= EDA) erfolgt schließlich aus Acetaldehyd und Acetanhydrid (Gl. 6) [31].



Schema 3.

Einen Einblick in die Wirkungsweise der Ether-Phosphate im Katalysekreislauf der Rhodium-induzierten Carbonylierung in der EDA-Synthese erlaubt ein Vergleich über das Verhalten von (Ether-Phosphan)rhodium-Komplexen mit klassischen Rhodium-Phosphan-Komplexen. Da sich die reaktiven Zwischenstufen in homogener Phase spektroskopisch besser untersuchen lassen, wurde das Ether-Phosphan **6e** [15], bei dem der Kieselgelträger durch eine Methylgruppe ersetzt ist, verwendet.

Durch Umsetzung von $[\mu\text{-IRh}(\text{CO})_2]_2$ (**5**) mit vier Äquivalenten **6e** entsteht der vom Typ her schon bekannte Bis(ether-phosphan)rhodium-Komplex **7e** (vgl. Schema 3) [32–35], der sich auch bei der Umhalogenierung [36] von der zu **7e** entsprechenden Chlorverbindung mit überschüssigem KI in siedendem Hexan bildet. Da bei der EDA-Synthese im Autoklaven ein hoher Iodid-Überschuß vorliegt, liegt es nahe, daß die heterogenisierten Rhodium-Komplexe **2a–d** zunächst in die entsprechenden Iodverbindungen übergehen. Unter oxidativer Addition von Methyljodid entsteht bei Raumtemperatur der oktaedrisch konfigurierte Rhodium(III)-Komplex **9e** mit *trans*-ständig P-gebundenen Ether-Phosphanen. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum findet man auf Grund des asymmetrischen Phosphors drei Dubletts im Verhältnis 1 : 2 : 1, die von einer *RR*-, *SS*- und *meso*-Form herrühren (vgl. Tab. 6). Unter einem Überdruck von 1 bar CO bei 50°C in Dichlormethan geht **9e** durch Methylwanderung in die Acylcarbonylrhodium-Verbindung **10e** über. Aus denselben Gründen wie **9e** zeigt **10e** drei Dubletts im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Im IR-Spektrum erscheint jetzt zusätzlich eine Keto-(>C=O)-Absorption (vgl. Tab. 6). Die Reaktionssequenz **7e** → **9e** → **10e** läßt sich unter den gleichen Bedingungen auch mit analogen Phenyl(di-*n*-propyl)phosphanrhodium-Komplexen durchführen [20]. Außerdem sind die Strukturtypen **9e** und **10e** in anderem Zusammenhang aus der Literatur bekannt [18,37].

Tabelle 6

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (CH_2Cl_2 , -30°C , δ in ppm, J in Hz) und charakteristische IR-Valenzschwingungen (cm^{-1}) in den Spektren von **7e**–**11e**

Verbindung	δ^a	J_{RhP}	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})^b$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^b$	$\nu(\text{C}=\text{O})^b$
7e	11.5	115.5	1112	1965	
	11.4	115.5			
9e	-4.5	83.4	1104	2049	
	-4.9	83.4			
	-5.4	83.4			
10e	-6.9	91.1	1105	2055	1664
	-7.0	91.1			
	-7.1	91.1			
11e	7.5 ^c	82.3			
	7.2 ^c	82.3			
	7.0 ^c	82.3			
	5.8 ^c	82.3			

^a Ext. Standard 1 proz. Phosphorsäure/Aceton-*d*₆. ^b In KBr. ^c In Aceton.

Erhitzt man den Acylcarbonylrhodium(III)-Komplex **10e** 2 Stunden auf 80°C oder läßt **10e** 14 Tage bei Raumtemperatur in Lösung stehen, so tritt reduktive Eliminierung von Acetyliodid ein, das mit Wasser zu Essigsäure hydrolysiert, die mit weiterem Acetyliodid Acetanhydrid liefert. Beide Produkte lassen sich gaschromatographisch nachweisen, darüberhinaus wird Acetanhydrid auch im IR-Spektrum der Reaktionslösung detektiert. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man die Rückbildung des Startkomplexes **7e**.

Rhodium(III)-Komplexe vom Strukturtyp **10e** mit klassischen Phosphanen neigen dagegen bereits unter milden Bedingungen zur Decarbonylierung [18] oder sogar Zersetzung. Diesen Unterschied im Reaktionsverhalten führen wir auf die vermutlich auftretende kationische Zwischenstufe **8e** mit einem zweizählig gebundenen (Ether-Phosphan)-Liganden zurück, in der die für Rhodium(III)-Komplexe günstige oktaedrische Geometrie aufrechterhalten bleibt. Tatsächlich läßt sich durch Iodid-Abstraktion aus **10e** mit AgClO_4 die instabile, nicht isolierbare kationische Spezies **11e** spektroskopisch nachweisen (vgl. Schema 3), die eine mögliche Quelle für die reduktive Eliminierung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{I}$ darstellt. Gegenüber **10e** erscheinen die ^{31}P -Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **11e** um ca. 14 ppm tieffeldverschoben. Dies spricht für chelatartige Bindung eines Ether-Phosphans [38]. Das Auftreten nur einer ^{31}P -chemischen Verschiebung deutet auf fluktuierendes Verhalten der *trans*-ständigen Etherreste hin [39]. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **11e** beobachtet man vier Diastereomere, weil durch die chelatartige Bindung eines Ether-Phosphans jetzt die *meso*-Form aufgehoben ist (vgl. Tab. 6). Der in Schema 3 formulierte Reaktionscyclus ist konsistent mit einem kürzlich von Moloy und Wegman mit diphos-Rhodium-Komplexen vorgeschlagenen Mechanismus der reduktiven Carbonylierung von Methanol [17]. Mit dem Acylcarbonylrhodium-Komplex **10e** konnten wir jetzt das dort nur postulierte Intermediat isolieren und charakterisieren.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen außer den Hochdruckversuchen erfolgten unter gereinigter Argonatmosphäre unter Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und Argon-gesättigt.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der heterogenisierten (Ether-Phosphan)-rhodium-Komplexe 2a–d

Zu den in 25 ml CH_2Cl_2 suspendierten heterogenisierten Silylalkyl(ether-phosphanen) **1a–d** wird eine Lösung von $[\mu\text{-ClRh}(\text{CO})_2]_2$ in CH_2Cl_2 gegeben und 18 h bei 20°C gerührt. Nach Abfiltrieren (P4) wird zur Entfernung von überschüssigem $[\mu\text{-ClRh}(\text{CO})_2]_2$ das Produkt dreimal mit je 20 ml CH_2Cl_2 ausgewaschen. Anschließend trocknet man im Vakuum bei Raumtemperatur. Zur Bestimmung des Metallgehalts wird überschüssiges $[\mu\text{-ClRh}(\text{CO})_2]_2$ zurückgewogen.

$[\text{SiO}_2][\text{-O}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2]_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ (**2a**). Einwaage 6.0 g **1a** (0.45 mmol **1a**/g), 580 mg (1.5 mmol) $[\mu\text{-ClRh}(\text{CO})_2]_2$. (Gef.: C, 7.7; Cl, 1.0; Rh, 2.1%).

$[\text{SiO}_2][\text{-O}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}]_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ (**2b**). Einwaage 6.0 g **1b** (0.45 mmol **1b**/g), 580 mg (1.5 mmol) $[\mu\text{-ClRh}(\text{CO})_2]_2$. (Gef.: C, 7.7; Cl, 1.0; Rh, 2.0%).

$[\text{SiO}_2][\text{-O}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ (**2c**). Einwaage 6.0 g **1c** (0.45 mmol **1c**/g), 580 mg (1.5 mmol) $[\mu\text{-ClRh}(\text{CO})_2]_2$. (Gef.: C, 7.1; Cl, 1.0; Rh, 2.1%).

$[\text{SiO}_2][\text{-O}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2]_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ (**2d**). Einwaage 6.0 g **1d** (0.36 mmol **1d**/g), 460 mg (1.2 mmol) $[\mu\text{-ClRh}(\text{CO})_2]_2$. (Gef.: C, 5.3; Cl, 0.9; Rh, 1.5%).

$[\text{SiO}_2][\text{-O}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]_2\text{PdCl}_2$ (**4**)

10.0 g des heterogenisierten Liganden **3** (0.45 mmol **3**/g) werden in 30 ml CHCl_3 suspendiert und 685 mg (2.4 mmol) $(\text{COD})\text{PdCl}_2$ in 50 ml CHCl_3 zugegeben. Nach 18 h Rühren bei 20°C wird abfiltriert (P4) und dreimal mit 30 ml CHCl_3 ausgewaschen. Die Trocknung erfolgt im Vakuum. Überschüssiges $(\text{COD})\text{PdCl}_2$ wird zur Bestimmung des Palladiumgehalts zurückgewogen. (Gef.: C, 8.7; Cl, 2.5; Pd, 2.2%).

Carbonyl-iodo-trans-bis[(methoxyethyl)phenyl(3-trimethylsilylpropyl)phosphan]rhodium(I) (7e)

Zu einer Lösung von 172 mg (0.3 mmol) **5** in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man 339 mg (1.2 mmol) **6e** gelöst in 5 ml CH_2Cl_2 . Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur und Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand dreimal mit je 3 ml n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 459 mg (93%). Schmp. 32°C . (Gef.: C, 44.54; H, 6.28; I, 15.86; Rh, 11.87; Molmasse massenspektrometr. (FAB), 794 [$M^+ - \text{CO}$]. $\text{C}_{31}\text{H}_{54}\text{IO}_3\text{P}_2\text{Si}_2\text{Rh}$ ber.: C, 45.26; H, 6.62; I, 15.43; Rh, 12.51%; Molmasse, 822.8).

a-Carbonyl-b,f-diiodo-c,e-bis[(methoxyethyl)phenyl(3-trimethylsilylpropyl)phosphan]-d-methylrhodium(III) (9e)

329 mg (0.4 mmol) **7e** und 0.5 ml CH_3I werden in 2 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach 18 h Rühren entfernt man die flüchtigen Bestandteile im Vakuum, wäscht mit 10 ml n-Pentan und trocknet im Vakuum. Ausbeute 366 mg (95%). Schmp. 82°C . (Gef.: C, 40.65; H, 6.41; I, 27.21; Rh, 10.82; Molmasse massenspektrometr. (FAB), 837 [$M^+ - \text{I}$]. $\text{C}_{32}\text{H}_{57}\text{I}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{Si}_2\text{Rh}$ ber.: C, 39.84; H, 5.96; I, 26.31; Rh, 10.67%; Molmasse, 964.7).

a-Acetyl-b-carbonyl-d,f-diiodo-c,e-bis[(methoxyethyl)phenyl(3-trimethylsilylpropyl)-phosphan]rhodium(III) (10e)

290 mg (0.3 mmol) **9e** werden in 3 ml CH_2Cl_2 gelöst und im Druckschlenkrohr unter einem Überdruck von 1 bar CO 30 min auf 50°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fällt man **10e** mit 20 ml n-Pentan aus. Ausbeute 265 mg (89%). Schmp. 87°C . (Gef.: C, 38.67; H, 5.40; I, 26.36; Rh, 9.48; Molmasse massenspektrometr. (FAB), 865 [$M^+ - I$]. $\text{C}_{33}\text{H}_{57}\text{I}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Si}_2\text{Rh}$ ber.: C, 39.93; H, 5.79; I, 25.57; Rh, 10.37%; Molmasse, 992.7).

Rückreaktion von 10e zu 7e

199 mg (0.2 mmol) **10e** werden in 2 ml CH_2Cl_2 gelöst und unter einem Überdruck von 1 bar CO 2 h auf 80°C erhitzt bzw. 14 d bei Raumtemperatur stehengelassen. Die Lösung wird $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch (entspricht **7e**, vgl. Tab. 6), IR-spektroskopisch (Acetanhydrid, 1755 und 1826 cm^{-1}) und GC-MS-analytisch (Essigsäure und Acetanhydrid) untersucht.

a-Acetyl-b-carbonyl-d-iodo-c,fe-bis[(methoxyethyl)phenyl(3-trimethylsilylpropyl)phosphan-P;O',P']rhodium(III)-perchlorat (11e)

Zu einer Lösung von 193 mg (0.2 mmol) **10e** in 1 ml Aceton tropft man bei -40°C 50 mg (0.22 mmol) $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gelöst in 2 ml Aceton. Nach 15 min Rühren wird die Lösung $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht (vgl. Tab. 6). Zers. $> -30^\circ\text{C}$.

Hochdruckversuche

Allgemeines Verfahren

Die heterogenisierten Rhodium-Komplexe **2a–d** und der fixierte Palladium-Komplex **4** werden zusammen mit 1.365 g (10.2 mmol) LiI und 20.1 g (272 mmol) Methylacetat versetzt und in einem 100 ml-Rührautoklaven unter Synthesegas gesetzt. Nach einer Aufheizphase von 10–15 min bis zur gewünschten Reaktionstemperatur wird über einen Druckminderer zwischen Synthesegassvorratsbehälter und Autoklav der für die Reaktion erforderliche Druck eingestellt. Während der gesamten Reaktionszeit werden Temperatur und Druck konstant gehalten. Anschließend kühlt man den Autoklaven zunächst mit Preßluft, dann mit Eis auf Raumtemperatur ab. Man läßt die unlöslichen Bestandteile im verschlossenen Autoklaven absetzen, entnimmt anschließend eine klare Probe und untersucht sie gaschromatographisch. Die Identifizierung der Einzelkomponenten erfolgte mit Hilfe ihrer Retentionszeiten. Die Bestandteile des Reaktionsgemisches werden durch GC-MS-Messungen charakterisiert. Zur quantitativen Bestimmung dient 2-Butanon als interner Standard.

Hydrocarbonylierung von Methylacetat zu Ethylidendiacetat

Versuche 1–25, 29 (vgl. Tab. 2–5). Einwaage 1.57 g **2a–c** bzw. 1.96 g **2d** (0.22 mmol Rh/g), 0.79 g **4** (0.22 mmol Pd/g).

Versuche 26, 30 (vgl. Tab. 5). Einwaage 1.57 g **2a,b** (0.22 mmol Rh/g), 1.57 g **4** (0.22 mmol Pd/g).

Versuche 27, 28, 31 (vgl. Tab. 5). Einwaage 1.57 g **2a,b** (0.22 mmol Rh/g).

Versuche 1/2, 1/3, 4/2, 7/2, 7/3, 10/2, 12/2, 12/3 (vgl. Tab. 2, 3). Die Katalysatorgemische aus den Versuchen 1, 4, 7, 10 und 12 wurden durch Filtration

zurückgewonnen, erneut mit 1.365 g (10.2 mmol) LiI und 20.1 g (272 mmol) Methylacetat versetzt und wiederholt dem allgemeinen Verfahren unterworfen.

Berechnung von Umsatz und Selektivität

Bei der Berechnung von Umsatz (U) und Selektivität (S) werden nur die gaschromatographisch detektierten Produkte berücksichtigt. Außerdem wird die bei der Reaktion gebildete stöchiometrische Menge Essigsäure ($n_{\text{HOAc stöch.}}$) vom Anteil der insgesamt entstandenen Menge Essigsäure abgezogen. Die Molzahl an eingesetztem Methylacetat (E) berechnet sich dabei aus der Produktzusammensetzung.

n_u : Molzahl umgesetztes Methylacetat

n_i : Molzahl der entstandenen Verbindung i

β_i : Molzahl an Methylacetat, die zur Bildung von 1 mol Verbindung i benötigt wird.

($\beta = 0.67$ für HOAc, $\beta = 1$ für CH_3I , Ac_2O , $\beta = 2$ für EDA, EtOAc, ViOAc, AcH)

$$E = \sum \beta_i \cdot n_i - \beta \cdot n_{\text{HOAc stöch.}}$$

$$n_{\text{HOAc stöch.}} = n_{\text{AcH}} + 2n_{\text{EtOAc}} + 2n_{\text{ViOAc}} + n_{\text{EDA}}$$

$$U(\%) = \frac{100 \cdot n_u}{E}$$

$$S_i(\%) = \frac{100 \cdot \beta_i n_i}{n_u}$$

(MeOAc = Methylacetat, AcH = Acetaldehyd, EtOAc = Ethylacetat, ViOAc = Vinylacetat, EDA = Ethylidendiacetat, Ac_2O = Acetanhydrid, HOAc = Essigsäure)

Massen-, IR-, NMR-Spektren, Mikroelementaranalysen, Hochdruckreaktionen und Gaschromatographie

Fast-Atomic-Bombardment-Massenspektren: Varian MAT 711 A (Nitrobenzylalkohol, 70 eV, 30 °C). IR-Spektren: Bruker IFS 48. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (32.39 MHz; ext. Standard 1 proz. Phosphorsäure/Aceton- d_6). ^{29}Si - und ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektren: Bruker MSL 200, Multikernspektrometer mit wide-bore Magnet von 4.7 Tesla, Aspect 3000 Computer; Rotoren aus ZrO_2 , Rotationsgeschwindigkeit 4 KHz; Meßfrequenzen und Standards [23]: ^{29}Si : 39.75 MHz (Q8M8); ^{31}P : 81 MHz ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1106. Metallanalysen: Perkin-Elmer, Modell 4000 Atomabsorptions-Spektrophotometer. Hochdruckversuche: Edeltstahlautoklav mit 100 ml Volumen und Magnetrührer. Datenauswertung: Hewlett Packard Vectra PC, Modell 35 mit eigener Software [14,40] zur Versuchsaufzeichnung. Die Berechnungen wurden mit dem Programm FRAMEWORK III von Ashton Tate ausgeführt. Gaschromatographie: Carlo Erba GC 6000 Vega Series 2 mit Dünnfilm-Quarz-Kapillarsäule DWAX, 0.25 μ , Länge 60 m und Hewlett Packard Integrator 3393A. GC-MS: Finnigan MAT 112 S und Carlo Erba Fractovap 2900.

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 und R. Speidel, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 2 E. Drent, *J. Mol. Catal.*, 37 (1986) 93.
- 3 N. Rizkalla und C.N. Winnick (Halcon International, Inc.), D.O.S. 2610035 (23.09.1976), C.A. 85 (1976) 176870c.
- 4 E. Drent (Shell International Research Maatschappij B.V.), *Eur. Pat. Appl.* 0108437 (16.05.1984), C.A. 101 (1984) 130244x.
- 5 F.E. Paulik und R.G. Schultz (Monsanto Co.), *Eur. Pat. Appl.* 0077116 (20.04 1983), C.A. 99 (1983) 70233w.
- 6 K. Kudo, S. Mori und N. Sugita, *Chem. Lett.*, (1985) 265.
- 7 T. Isshiki, T. Nawata, Y. Kijima, A. Ito und T. Watanabe (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) *Eur. Pat. Appl.* 0068795 (05.01.1982); C.A. 98 (1983) 161295p.
- 8 A. Skrabal und A. Schiffrer, *Z. Phys. Chem.*, 99 (1921) 290.
- 9 R.C. Sharma und M.M. Sharma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 13 (1970) 1282.
- 10 P. Salomaa, *Acta Chem. Scand.*, 11 (1957) 247.
- 11 E. Lindner, A. Sickinger und P. Wegner, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) C37.
- 12 E. Lindner, U. Schober, E. Glaser, H. Norz und P. Wegner, *Z. Naturforsch. B*, 42 (1987) 1527.
- 13 E. Lindner, A. Sickinger und P. Wegner, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 75.
- 14 J.-P. Reber, geplante Dissertation, Universität Tübingen.
- 15 E. Lindner, A. Bader, E. Glaser, B. Pfeleiderer, W. Schumann und E. Bayer, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1988) 45.
- 16 E. Lindner, A. Bader, E. Glaser und P. Wegner, *J. Mol. Catal.*, 56 (1989) 86.
- 17 K.G. Moloy und R.W. Wegman, *Organometallics*, 8 (1989) 2883.
- 18 I.C. Douek und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2604.
- 19 E. Lindner und B. Karle, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1469.
- 20 E. Glaser, Dissertation, Universität Tübingen, 1990.
- 21 A. Naaktgeboren, R.J.M. Nolte und W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3350.
- 22 A. Maisonnat, P. Kalck und R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 661.
- 23 E. Lipmaa und A. Samoson, *Bruker Report*, 1 (1982) 6.
- 24 D.G. Gorenstein, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 16 (1983) 1.
- 25 R.V. Parish und M.I. Vania, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 41.
- 26 K.G. Allum, R.D. Hancock, I.V. Howell, T.E. Lester, S. McKenzie, R.C. Pitkethly und P.J. Robinson, *J. Organomet. Chem.*, 107 (1976) 393.
- 27 U. Schubert, C. Egger, K. Rose und C. Alt, *J. Mol. Catal.*, 55 (1989) 330.
- 28 R.V. Parish, D. Habibi und V. Mohammadi, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) 17.
- 29 R.W. Wegman und D.C. Busby, *J. Mol. Catal.*, 39 (1987) 261.
- 30 S.W. Polichnowski, *J. Chem. Educ.*, 63 (1986) 206.
- 31 E. Knoevenagel, *Liebigs Ann. Chem.*, 402 (1913) 111.
- 32 D.N. Lawson, J.A. Osborn und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1733.
- 33 I.J. Colquhoun und W. McFarlane, *J. Magn. Reson.*, 46 (1982) 525.
- 34 L. Vallarino, *J. Chem. Soc.* (1957) 2287.
- 35 J.V. Kingston und G.R. Scollary, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34 (1972) 227.
- 36 J.F. Nixon, R.J. Suffolk, M.J. Taylor, J.C. Green und E.A. Seddon, *Inorg. Chim. Acta*, 47 (1981) 147.
- 37 R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2796.
- 38 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.
- 39 E. Lindner und H. Norz, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 459.
- 40 A. Bader, Dissertation, Universität Tübingen, 1990.