

Neuartige basische Liganden für die homogenkatalytische Methanolcarboxylierung, VIII<sup>1)</sup>**(Tetrahydrofurfuryl)phosphan-Komplexe von Rhodium(I) mit reaktiven Rhodium-Sauerstoff-Bindungen**

Ekkehard Lindner\* und Berthold Andres

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

Eingegangen am 28. November 1986

Die Rhodium-Komplexe  $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{PR}_2\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SbF}_6]$  (**5a, b**) [ $\text{R} = \text{Ph}$  (**a**),  $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$  (**b**)] erhält man durch  $\text{Cl}^-$ -Abstraktion aus  $\text{ClRh}(\text{COD})\text{PR}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$  (**3a, b**) mit  $\text{AgSbF}_6$ . **3a, b** entstehen aus  $[\mu\text{-ClRh}(\text{COD})]_2$  (**1**) und den P,O-Liganden  $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$  (**2a, b**). Komplex **5b** bildet sich auch aus  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{THF})_2]\text{SbF}_6$  (**4**) und **2b**. Die Einführung eines zweiten Liganden **2a, b** gelingt, wie mit den *cis*-Komplexen  $[\text{Rh}(\text{PR}_2\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]\text{PF}_6$  (**8a, b**) gezeigt wird, entweder durch COD-Abspaltung aus  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2]\text{PF}_6$  (**6a**) oder durch Eintopfreaktion von  $[\mu\text{-ClRh}(\text{COE})_2]_2$  (**7**) mit **2a, b** und  $\text{NaPF}_6$ . In Gegenwart von überschüssigem COD geht **8a** reversibel unter Spaltung von zwei Rh—O-Bindungen in **6a** über. Im Gegensatz zu **8a** reagiert **8b** mit Wasserstoff unter Umlagerung der P,O-Liganden von *cis* nach *trans* zur *cis*-Hydrido-Verbindung  $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{PR}_2\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]\text{PF}_6$  (**9b**), die nur in Lösung unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre beständig ist. Bei der oxidativen Addition von  $\text{CH}_3\text{I}$  ( $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ ) an **8b**, die zu *cis*- $[\text{CH}_3\text{Rh}(\text{I})(\text{PR}_2\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]\text{PF}_6$  (**10b** bzw. **10'b**) führt, spielt ebenfalls die kinetische Labilität der Rh—O-Bindung eine Rolle. Unter Öffnung der Rh—O-Bindung reagieren **8a, b** mit CO ( $^{13}\text{CO}$ ) zu den trigonal-bipyramidal konfigurierten Komplexen  $[(\text{OC})_3\text{Rh}(\text{PR}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2]\text{PF}_6$  (**11a, b** bzw. **11'a, b**) mit *trans*-ständigen P,O-Liganden. **11b** bzw. **11'b** ( $^{13}\text{CO}$ -angereichert) eliminiert CO ( $^{13}\text{CO}$ ) und geht dabei unter reversibler Rh—O-Knüpfung in den *trans*-P-konfigurierten Komplex  $[(\text{OC})\text{Rh}(\text{PR}_2\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{PR}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})]\text{PF}_6$  (**12b** bzw. **12'b**) über, der bezüglich der Rh—O-Bindung bei 20°C im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum fluktuierendes Verhalten zeigt.

Ein wichtiger Schritt für katalytisch wirksame Prozesse stellt die Komplexbildung von Substraten an Übergangsmetalle dar. Wie beim Monsanto-Verfahren<sup>2)</sup>, der Methanol-Hydrocarboxylierung<sup>3)</sup> oder Alkenhydrierung<sup>4,5)</sup> eignen sich hierzu labile Solvens-Komplexe, welche leicht Lösungsmittelmoleküle abspalten und damit in eine reaktive Zwischenstufe mit freier Koordinationsstelle übergehen. Die Ausgangsverbindungen lassen sich somit problemlos in die Koordinationsphäre des katalytisch aktiven Metallkomplexes einbauen, um anschließend Folgereaktionen einzugehen. Die Verwendung von Liganden mit Donoratomen aus der 5. Hauptgruppe wirken sich vor allem bei der Homologisierung von Methanol zu Ethanol und der Olefinhydrierung selektivitätssteigernd aus<sup>6,7)</sup>. Beide Aufgaben er-

**Novel Basic Ligands for the Homogeneous Catalytic Methanol Carbonylation, VIII<sup>1)</sup>. — (Tetrahydrofurfuryl)phosphane Complexes of Rhodium(I) with Reactive Rhodium-Oxygen Bonds**

The rhodium complexes  $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{PR}_2\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SbF}_6]$  (**5a, b**) [ $\text{R} = \text{Ph}$  (**a**),  $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$  (**b**)] are obtained by  $\text{Cl}^-$  abstraction from  $\text{ClRh}(\text{COD})\text{PR}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$  (**3a, b**) with  $\text{AgSbF}_6$ . **3a, b** result from  $[\mu\text{-ClRh}(\text{COD})]_2$  (**1**) and the P,O ligands  $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$  (**2a, b**). Complex **5b** is also formed from  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{THF})_2]\text{SbF}_6$  (**4**) and **2b**. As was demonstrated with the *cis* complexes  $[\text{Rh}(\text{PR}_2\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]\text{PF}_6$  (**8a, b**), the introduction of a second ligand **2a, b** succeeds either by COD elimination from  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2]\text{PF}_6$  (**6a**) or by an one-pot reaction of  $[\mu\text{-ClRh}(\text{COE})_2]_2$  (**7**) with **2a, b** and  $\text{NaPF}_6$ . In the presence of excess COD **8a** is reversibly transformed into **6a** with cleavage of two Rh—O bonds. In contrast to **8a**, **8b** reacts with hydrogen to give the *cis* hydrido compound  $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{PR}_2\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]\text{PF}_6$  (**9b**) with reorientation of the P,O ligands from *cis* to *trans*, being only stable in solution under an atmosphere of hydrogen. Upon the oxidative addition of  $\text{CH}_3\text{I}$  ( $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ ) to **8b**, leading to *cis*- $[\text{CH}_3\text{Rh}(\text{I})(\text{PR}_2\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]\text{PF}_6$  (**10b** and **10'b**, respectively), also the kinetic instability of the Rh—O bond is of importance. With cleavage of the Rh—O bond **8a, b** react with CO ( $^{13}\text{CO}$ ) to give the trigonal-bipyramidal configured complexes  $[(\text{OC})_3\text{Rh}(\text{PR}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2]\text{PF}_6$  (**11a, b** and **11'a, b**, resp.) with *trans*-arranged P,O ligands. As a result of CO ( $^{13}\text{CO}$ ) elimination and reversible Rh—O bond formation **11b** and **11'b** ( $^{13}\text{CO}$  enriched) are transformed into the *trans*-P configured complexes  $[(\text{OC})\text{Rh}(\text{PR}_2\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{PR}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})]\text{PF}_6$  (**12b** and **12'b**, resp.), showing fluctuational behaviour at 20°C in the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectrum, regarding the Rh—O bond.

füllen die vor kurzem erstmals vorgestellten (Tetrahydrofurfuryl)phosphan-Liganden<sup>8)</sup>. Mit dem Phosphoratom knüpfen sie festen Kontakt zum Koordinationszentrum, der Tetrahydrofurfurylrest läßt sich als „Lösungsmittelbestandteil“ betrachten, welcher im Katalysezyklus reversibel abgetrennt werden kann. Dieser „Auf- und Zuklappmechanismus“ wurde an entsprechenden Komplexen von Molybdän und Wolfram bestätigt<sup>9)</sup>. Ziel dieser Arbeit stellt die Erzeugung solcher „Solvans-Komplexe“ mit einem typischen Katalysatormetall wie Rhodium dar. Außerdem wird die Reaktivität der Rhodium-Sauerstoff-Bindung, speziell im Hinblick auf die Methanol-Hydrocarboxylierung, gegenüber Methyljodid sowie den Bestandteilen von Synthesegas Wasserstoff und Kohlenmonoxid überprüft.

## Resultate und Diskussion

### Rhodium(I)-Komplexe mit P–O-Chelatliganden

Bei der Chlorid-Abstraktion aus den (Tetrahydrofurfuryl)phosphan-Komplexen **3a,b** mit  $\text{AgSbF}_6$  wird bei  $-40^\circ\text{C}$  in THF die freiwerdende Koordinationsstelle am Rhodium unter Bildung von **5a,b** durch das Sauerstoffatom der zunächst nur P-gebundenen P,O-Liganden besetzt. **5b** erhält man auch bei der Einwirkung von **2b**<sup>10</sup> auf den THF-Komplex **4**<sup>11</sup> unter den gleichen Reaktionsbedingungen [Gl. (1)]. Die Einführung eines zweiten P,O-Liganden **2a,b** gelingt, wie in **8a,b** demonstriert, entweder durch COD-Abspaltung aus **6a** oder im Rahmen einer Eintopfreaktion von **7** mit **2a,b** und  $\text{NaPF}_6$  in Aceton bei  $25^\circ\text{C}$ . Die Umsetzung von **1** mit **2b** und  $\text{NaPF}_6$  liefert bei  $-40^\circ\text{C}$  nicht den zu **6a** analogen Komplex **6b**, sondern **5b**. Bei Raumtemperatur entsteht sofort **8b** [Gl. (2)].

Das unterschiedliche Verhalten von **1** und **2b** im Vergleich zu **1** und **2a** ist auf die sterisch anspruchsvolleren Cyclohexylsubstituenten in **2b** zurückzuführen. In Einklang damit beobachtet man unter Öffnung der Rhodium-Sauerstoff-Bindung eine Rückbildung von **6a**, wenn man **8a** mit überschüssigem COD behandelt [Gl. (2)].

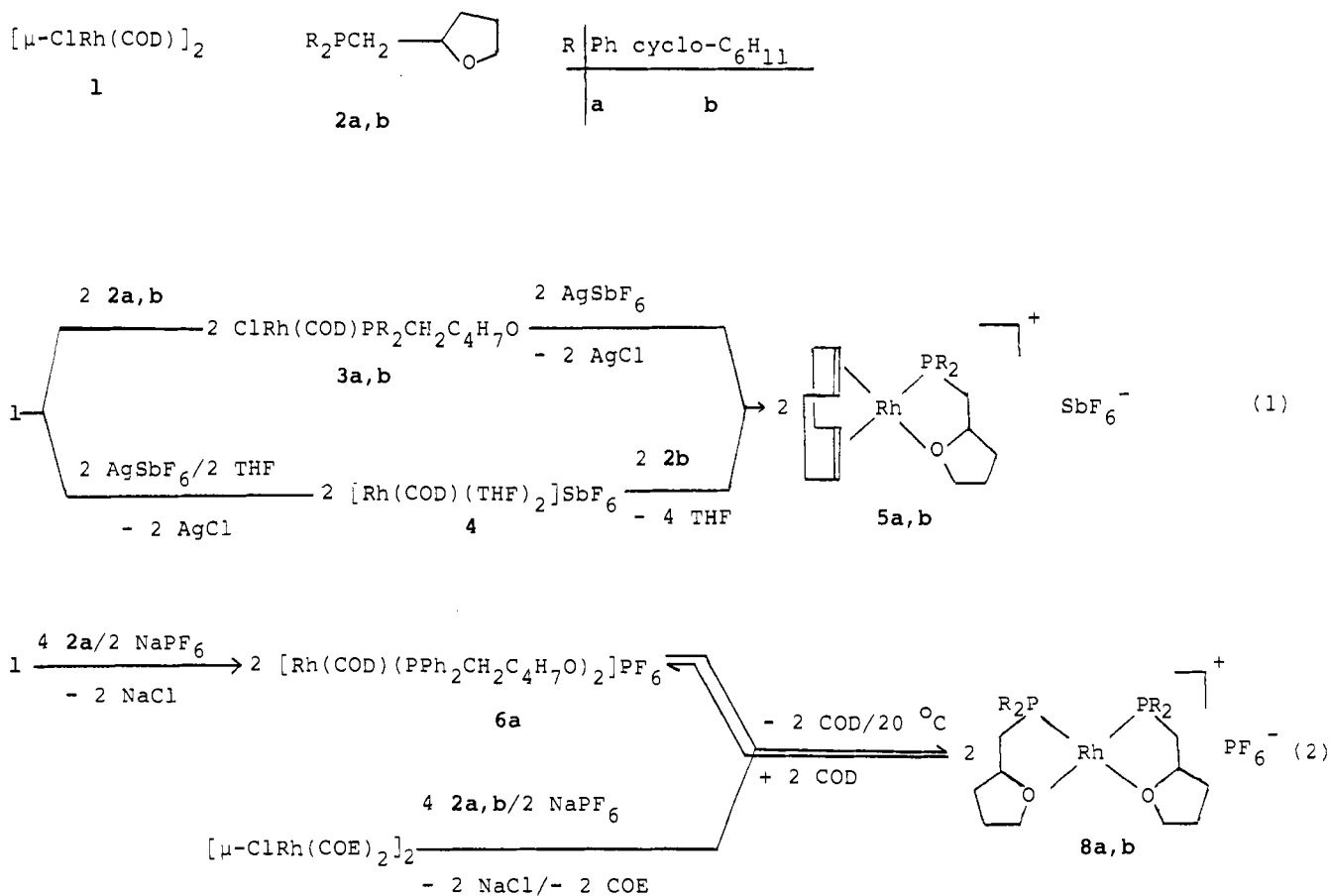
Die gelben Komplexe **5a,b** und **8a,b** lösen sich nur in stärker polaren Solventien befriedigend; **8a,b** zerfallen in Lösung schon nach wenigen Stunden selbst bei  $-40^\circ\text{C}$  unter Rhodiumabscheidung. **8a** zersetzt sich selbst im festen Zustand langsam oberhalb  $-30^\circ\text{C}$ . Die merklich höhere

Stabilität von **5a,b** gegenüber **8a,b** beruht auf der  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des COD-Liganden, der das Rhodium von seiner durch die Donorwirkung des P,O-Liganden verursachten negativen Ladung entlastet<sup>12</sup>. In **8a,b** bewirken die beiden P,O-Liganden eine noch höhere Elektronendichte am Rhodium, außerdem ist die  $\pi$ -Rückbindungsfähigkeit von tertiären Phosphanen des hier vorliegenden Typs praktisch vernachlässigbar<sup>13</sup>. Beide Effekte bedingen eine besondere kinetische Labilität der Rhodium-Sauerstoff-Bindung.

Die Zusammensetzung der komplexen Kationen in **5a,b** und **8a,b** ergibt sich aus den Felddesorptions- bzw. Fast-Atom-Bombardment-Massenspektren.

Die  $\text{SbF}_6^-$ - und  $\text{PF}_6^-$ -Anionen in **5a,b** bzw. **8a,b** befinden sich auch im festen Zustand außerhalb der Koordinations-sphäre des Rhodiums. In den IR-Spektren (fest/KBr) findet man jeweils nur eine intensive Absorption für die dreifach entartete  $\text{SbF}_6^-$ - bzw.  $\text{PF}_6^-$ -Valenzschwingung (Rasse  $T_{1u}$ ) bei 658 und 840  $\text{cm}^{-1}$ <sup>14</sup>. Diagnostische Bedeutung hat vor allem die Lage der Bande der antisymmetrischen  $\text{C}_2\text{O}$ -Schwingung des THF-Restes. Bei Anwesenheit eines Rhodium-Sauerstoff-Kontakts tritt eine langwellige Verschiebung von 30–40  $\text{cm}^{-1}$  ein (vgl. Tab. 1)<sup>9</sup>.

Ausgehend von **2a,b** findet mit zunehmender Zähigkeit der P,O-Liganden in den Komplexen **3a,b** und **6a** sowie **5a,b** und **8a,b** erwartungsgemäß eine schrittweise Verschiebung der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale um 10 bis ca. 42 ppm nach tieferem Feld statt, wodurch die fünfgliedrige  $\text{Rh}-\text{P}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$ -Ringstruktur<sup>15</sup> in den Verbindungen



Tab. 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ; chemische Verschiebungen  $\delta$  in ppm, Kopplungskonstanten  $J$  in Hz) und antisymmetrische  $\text{C}_2\text{O}$ -Valenzschwingung ( $\text{cm}^{-1}$ ) in den IR-Spektren von **2**, **3**, **5**, **6**, **8**, **9**, **11** und **12**

Verbindung	$^{31}\text{P}$	$^1J_{\text{RhP}}$	$^2J_{\text{PC}}$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})^{\text{a)}$
<b>2a</b> <sup>8)</sup>	-21.8 (s)			1060 st
<b>2b</b> <sup>10)</sup>	-13.0 (s)			1053 st
<b>3a</b>	28.5 (d)	149.9		1048 st
<b>3b</b>	21.9 (d)	145.9		1045 st
<b>5a</b>	38.6 (d)	151.0		1007 m
<b>5b</b>	46.0 (d)	141.4		1009 m
<b>6a</b> <sup>b)</sup>	15.6 (d)	141.9		1037 m
	14.5 (d)	137.7		
<b>8a</b> <sup>b)</sup>	57.3 (d)	200.0		1010 m
	56.7 (d)	200.6		
<b>8b</b> <sup>b)</sup>	65.3 (d)	194.0		1019 m
	64.3 (d)	194.7		
<b>9b</b> <sup>c)</sup>	57.0 (d)	111.4		1013 m <sup>d)</sup>
	57.5 (d)	110.7		
	57.8 (d)	110.0		
<b>11a</b> <sup>e)</sup>	30.5 (d)	72.0		
<b>11'a</b>	30.5 (dq)	72.0	14.0	
<b>11b</b> <sup>f)</sup>	47.2 (d)	70.2		
<b>11'b</b> <sup>f)</sup>	47.8 (dq)	69.5	14.0	
<b>12b</b> <sup>b,g)</sup>	43.7 (d)	117.0		1049 m, 1010 m
	43.8 (d)	117.0		
<b>12'b</b> <sup>b,g)</sup>	44.2 (dd)	117.0	15.5	
	43.9 (dd)	117.0	15.5	

a) Fest/KBr. — b) Zwei Diastereomere. — c) Drei Diastereomere. — d)  $\text{CHCl}_3$ . — e) THF,  $-40^\circ\text{C}$ , zwei Diastereomere:  $\delta = 29.7$  und  $29.6$ . — f)  $-60^\circ\text{C}$ . — g)  $25^\circ\text{C}$ .

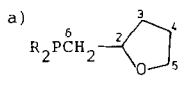
**5a, b** und **8a, b** bestätigt wird (vgl. Tab. 1). Bei den Bis(phosphan)-Komplexen **6a** und **8a, b** erzeugt das chirale C-Atom im THF-Ring zwei diastereomere Formen, die sich als doppelter Satz von  $^{31}\text{P}$ -Signalen zu erkennen geben. Mit Ausnahme der  $^1J_{\text{RhP}}$ -Kopplung erfolgt bei **5a, b**, **6a** und **8a, b** keine weitere Aufspaltung. Eine Wechselwirkung zwischen Kation und Anion in diesen Komplexen läßt sich damit auch in Lösung ausschließen, da sie sich als  $^2J_{\text{PF}}$ - bzw.  $^3J_{\text{PP}}$ -Kopplung in den Spektren von **5a, b**, **6a** und **8a, b** zu erkennen geben müßte<sup>16)</sup>. Außerdem sprechen die Spektren für eine stereospezifische Addition des O-Atoms des THF-Rings an das Metallatom. Aus Gründen der Ringspannung nimmt der nun chirale Sauerstoff die gleiche Konfiguration ein wie das asymmetrische Atom C-2, was auch aus Modellbetrachtungen hervorgeht<sup>9)</sup>. In den Spektren der Komplexe **3a, b**, **5a, b** und **6a** ist die Größe der  $^1J_{\text{RhP}}$ -Kopplungskonstante charakteristisch für ein zu einem Alken *trans*-ständiges Phosphoratom (vgl. Tab. 1)<sup>17)</sup>. Der quadratisch-planare Aufbau mit zu Sauerstoff *trans*-ständigem Phosphor ergibt sich aus den großen  $^1J_{\text{RhP}}$ -Wechselwirkungskonstanten in den Spektren von **8a, b**<sup>4)</sup>. Mit abnehmendem *trans*-Effekt eines dem Phosphor gegenüberstehenden Liganden steigt die Kopplungskonstante<sup>18)</sup> in der Reihe  $[\text{Rh}(\text{PPh}_2-$

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]^+^{19)}$ ,  $[\text{Rh}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SPh})_2]^+^{18)}$ ,  $[\text{Rh}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2]^+$  kontinuierlich von 132 über 163 auf 200 Hz an.

Die reine Donorbindung zum Metall führt am THF-Sauerstoffatom zu einem beachtlichen Elektronendefizit. Dadurch wird das THF-Gerüst stark entschirmt, was sich insbesondere in einer Tieffeldverschiebung der Signale der O-benachbarten Atome C-2 und C-5 in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bemerkbar macht (vgl. Tab. 2)<sup>9)</sup>.

Tab. 2. Ausgewählte  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der O-benachbarten Atome C-2 und C-5 (in  $\text{CDCl}_3$ ; chemische Verschiebungen  $\delta$  in ppm, Kopplungskonstanten  $J$  in Hz) in den Verbindungen **2**, **3**, **5** und **8**

Verbindung	C-2 <sup>a)</sup>	$^2J_{\text{PC}}$	C-5 <sup>a)</sup>
<b>2a</b>	76.75	(d, 18.8)	67.43 (s)
<b>2b</b>	78.82	(d, 24.5)	67.50 (s)
<b>3a</b>	78.78	(d, 3.2)	68.68 (s)
<b>3b</b>	76.30	(d, 2.6)	67.63 (s)
<b>5b</b>	88.40	(s)	72.56 (s)
<b>8a</b> <sup>b,c)</sup>	83.21	(s)	73.48 (s)
	81.55	(s)	73.23 (s)

a)  b)  $[\text{D}_6]$  Aceton,  $-40^\circ\text{C}$ . — c) zwei Diastereomere.

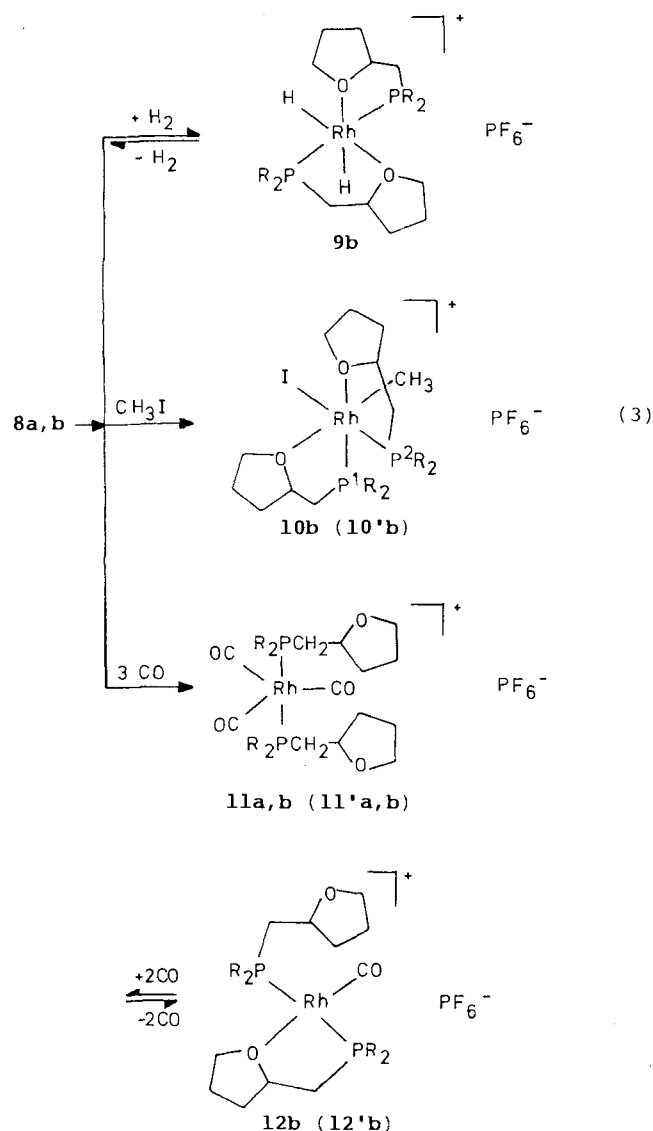
Die Geometrie des Kations in **5b** wird auch durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>20)</sup> bestätigt. Wegen Fehlordnung konnte jedoch keine endgültige Verfeinerung durchgeführt werden.

#### Reaktionen von **8** mit Wasserstoff, Methyljodid und Kohlenmonoxid

Bei der oxidativen Addition von Wasserstoff an **8b** entsteht oberhalb  $0^\circ\text{C}$  unter Umorientierung der P-Atome von *cis* nach *trans* schon nach wenigen Minuten der farblose, pseudooktaedrisch konfigurierte Komplex **9b** mit *cis*-ständigem Wasserstoff [Gl. (3)]<sup>21)</sup>. In einer Wasserstoffatmosphäre von 1 bar ist **9b** in Lösung wochenlang haltbar, aber nicht ohne Zersetzung isolierbar. Die höhere Stabilität von **9b** in Lösung im Vergleich zu **8b** ist darauf zurückzuführen, daß bei Metallen in höherer Oxidationsstufe reine Donorfunktionen ohne  $\pi$ -Rückbindung zum Metall günstiger sind als bei Metallen in niedriger Oxidationsstufe.

Das Auftreten von drei Signalsätzen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **9b** bestätigt die Struktur des Komplexes, bei dem drei diastereomere Formen zu erwarten sind. Bei *trans*-Position der H-Atome würden nur zwei Diastereomere auftreten, unabhängig davon, ob die P-Atome in *cis*- oder *trans*-Anordnung stehen. Ebenso wie die tieffeldverschobene Lage der  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen weist auch eine Absorption im IR-Spektrum von **9b** (in  $\text{CHCl}_3$ ) bei  $1019\text{ cm}^{-1}$  auf einen noch intakten fünfgliedrigen  $\text{Rh}-\text{P}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$ -Heterocyclus hin. Erwartungsgemäß nimmt auch die  $^1J_{\text{RhP}}$ -Kopplungskon-

stante durch die Erhöhung der Koordinationszahl von vier auf sechs<sup>22)</sup> und durch die jetzt *trans*-ständigen Phosphoratom in **9b** ab. Eine nichtaufgelöste breite Bande bei 2123 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum (in CHCl<sub>3</sub>) spricht ebenfalls für eine Rhodium-Wasserstoff-Bindung. Die Äquivalenz beider H-Atome resultiert aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Allerdings erscheinen nicht die für drei diastereomere Formen erwarteten drei Signalsätze, sondern nur zwei mit unterschiedlicher Intensität, offensichtlich absorbieren zwei Diastereomere bei gleicher Feldstärke.



Im Gegensatz zu **8b** nimmt **8a** selbst nach längerer Reaktionszeit keinen Wasserstoff auf. Grund dafür könnte einerseits sein, daß die sterisch anspruchsvolleren Dicyclohexyl-(tetrahydrofurfuryl)phosphane eher in *trans*-Position gehen als die weniger sperrigen Liganden mit Phenylsubstituenten. Andererseits erhöhen die gegenüber **8a** stärker basischen Trialkylphosphane in **8b** die Elektronendichte am Rhodium, wodurch die oxidative Addition erleichtert wird<sup>23)</sup>.

Der unterschiedliche elektronische Einfluß der P,O-Liganden **2a,b** auf die oxidative Addition wird dadurch be-

kräftigt, daß nur **8b** mit Methyljodid zu **10b** reagiert. Da bei Verwendung von Methyljodid mit natürlichem C-Isotopenverhältnis wegen der zu erwartenden großen Linienzahl (vier Diastereomere mit verschiedenen PC- und RhC-Kopplungen) für die Rhodium-Methyl-Funktion kein aussagekräftiges <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum erhalten werden konnte, wurde 99.9% <sup>13</sup>C-angereichertes Methyljodid eingesetzt, das mit **8b** **10'b** liefert [Gl. (3)], und von letzterem ein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum aufgenommen. Die geringen <sup>2</sup>J<sub>P1P2</sub>- und ähnlichen <sup>2</sup>J<sub>P1C</sub>- sowie <sup>2</sup>J<sub>P2C</sub>-Kopplungskonstanten bestätigen die *cis*-Position der beiden Phosphoratome und der Methylgruppe zu den beiden Phosphoratomen<sup>24)</sup>. Dieses Ergebnis wird durch das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **10'b** gestützt (vgl. Tab. 3). In entsprechenden Methyl-Triorganylphosphan-Platin-Komplexen unterscheiden sich die *cis*- und *trans*-PC-Kopplungen um den Faktor zehn<sup>25)</sup>. Die Nichtäquivalenz beider Phosphoratome in **10b** schließt eine Struktur aus, in der sich die beiden P,O-Liganden, wie in **8b**, in einer Ebene befinden, und die in axialer Stellung die Methylgruppe und das Iod enthält. Die Spektren lassen nur die in **10b** angegebene Anordnung der Liganden zu. Der geringe *trans*-Effekt des Sauerstoffs führt, wie in **8a,b**, zu einer ungewöhnlich großen <sup>1</sup>J<sub>RhP</sub>-Wechselwirkungskonstanten (vgl. Tab. 3) und erlaubt damit eine Zuordnung der chemischen Verschiebungen zu den einzelnen Phosphoratomen.

Tab. 3. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten (CHCl<sub>3</sub> bzw. CDCl<sub>3</sub>, chemische Verschiebungen δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz) von **10'b**

δ <sub>P<sup>1</sup></sub> a)	δ <sub>P<sup>2</sup></sub> b)	<sup>2</sup> J <sub>P<sup>1</sup>P<sup>2</sup></sub>	<sup>1</sup> J <sub>RhP<sup>1</sup></sub>
54.8 (ddd)	35.8 (ddd)	22.0	150.0
52.8 (ddd)	37.4 (ddd)	23.2	148.0
49.9 (ddd)	37.7 (ddd)	16.2	147.6
48.3 (ddd)	43.5 (ddd)	28.2	146.7

<sup>1</sup> J <sub>RhP<sup>2</sup></sub>	<sup>2</sup> J <sub>P<sup>1</sup>C</sub>	<sup>2</sup> J <sub>P<sup>2</sup>C</sub>	δ <sub>CH<sub>3</sub></sub>	<sup>1</sup> J <sub>RhC</sub>
122.4	8.2	5.0	-11.6 (ddd)	22.1
121.6	8.0	6.0	-14.6 (ddd)	21.9
128.0	7.5	5.0	-11.3 (ddd)	21.7
129.5	7.5	7.5	-9.5 (ddd)	29.9

a) P<sup>1</sup> *trans* zu O. — b) P<sup>2</sup> *trans* zu I.

Beginnt man die Reaktion von CH<sub>3</sub>I mit **8b** bei -60 °C, so bilden sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur nur drei der vier möglichen Diastereomeren. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß in der *RR,SS*-Form von **8b** der Angriff von Methyljodid oberhalb und unterhalb der RhP<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ebene erfolgen kann, während bei der *RS,SR*-Form eine Hälfte des Moleküls durch zwei THF-Reste abgeschirmt

wird und somit der Angriff nur von einer Seite der  $\text{RhP}_2\text{O}_2$ -Ebene möglich ist. Der Verlauf der oxidativen Addition wird also durch die Konfiguration der chiralen C-Atome der jeweils komplexgebundenen THF-Ringe gesteuert. Startet man die Reaktion bei  $0^\circ\text{C}$ , so erhält man die erwarteten vier diastereomeren Formen von **10b**. Für das unterschiedliche Verhalten ist entscheidend, daß sich bei höheren Temperaturen intermediär dreifach koordinierte Spezies durch Öffnung einer kinetisch labilen Rhodium-Sauerstoff-Bindung bilden können, wodurch der Angriff von Methylidid in der *RR,SS*- und *RS,SR*-Form von beiden Seiten gleichermaßen ermöglicht wird. Dies führt zur Bildung von vier Diastereomeren.

In den IR-Spektren (fest/KBr) von **10b** treten bei 1013 und  $1023\text{ cm}^{-1}$  zwei mittelstarke Banden auf, die den antisymmetrischen  $\text{C}_2\text{O}$ -Valenzschwingungen der THF-Reste entsprechen, deren im Vergleich zum nichtkoordinierten Liganden langwellig verschobene Lage für Rhodium-Sauerstoff-Kontakt spricht.

Unter Öffnung beider Rhodium-Sauerstoff-Bindungen führt die Umsetzung von CO bzw.  $^{13}\text{C}$ -angereichertem CO mit **8a, b** oberhalb  $-40^\circ\text{C}$  zu den trigonal-bipyramidal konfigurierten Tricarbonylrhodium-Komplexen **11a, b** bzw. **11'a, b** mit *trans*-ständigen P,O-Liganden<sup>17)</sup>. Für die Äquivalenz der drei CO-Gruppen spricht im  $5\text{-}\mu$ -Bereich der IR-Spektren ( $\text{CHCl}_3$ ) von **11a, b** das Auftreten nur einer CO-Absorption (pseudo- $D_{3h}$ -Symmetrie) sowie ein, in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **11'a, b**, durch  $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplung hervorgerufenes Quartett. Die Komplexe **11a, b** sind nicht isolierbar und nur unter CO-Atmosphäre beständig. Nach kurzem Durchleiten von Argon durch eine Lösung von **11b** bzw. **11'b** erfolgt Eliminierung von CO unter reversibler Knüpfung einer Rhodium-Sauerstoff-Bindung, wobei sich die hellgelben Monocarbonylrhodium-Komplexe **12b** bzw. **12'b** bilden. Die Reaktion  $\text{11b} \rightleftharpoons \text{12b}$  ist reversibel. Leitet man bei  $-40^\circ\text{C}$  CO durch eine Lösung von **12b**, so wird unter Öffnung einer Rhodium-Sauerstoff-Bindung **11b** zurückgebildet.

Im IR-Spektrum von **12b** (fest/KBr) tritt im  $5\text{-}\mu$ -Bereich nur eine CO-Bande auf. Für die beiden in Lösung äquivalenten Phosphor- atome beobachtet man im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **12'b** ein zusätzliches Dublett (neben der  $^1J_{\text{RhP}}$ -Wechselwirkung) durch  $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplung. Zwischen 1000 und  $1050\text{ cm}^{-1}$  tauchen im IR-Spektrum (fest/KBr) von **12b** zwei für  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$  charakteristische Banden auf, die auf je einen ein- und zweizählig koordinierten P,O-Liganden hinweisen (vgl. Tab. 1).

Für **12b** kommt entweder eine trigonal-bipyramidale Anordnung der Liganden wie in  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SPh})_2]\text{BPh}_4$ <sup>26)</sup> oder eine quadratisch-planare Struktur mit *trans*-ständigen P,O-Liganden und fluktuierenden THF-Resten in Frage. Für die zweite Annahme spricht die für zwei zweizählig gebundene P,O-Liganden nicht ausreichende Tieffeldverschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Signale im Vergleich zu **8b** sowie die Tatsache, daß schon unter  $10^\circ\text{C}$  eine Verbreiterung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen eintritt, die ein Einfrieren des fluktuierenden Verhaltens anzeigt (vgl. Abb. 1). Eine eindeutige Kopplung zwischen beiden Phosphoratomen kann auch unter  $-50^\circ\text{C}$  nicht beobachtet werden, da bei dieser Temperatur Umwandlung in eine andere, noch nicht näher charakterisierte Verbindung eintritt, die im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $< -50^\circ\text{C}$ ) eine chemische Verschiebung von  $\delta = 30.1$  ( $^1J_{\text{RhP}} = 119.2\text{ Hz}$ ) zeigt. Diese ist nicht

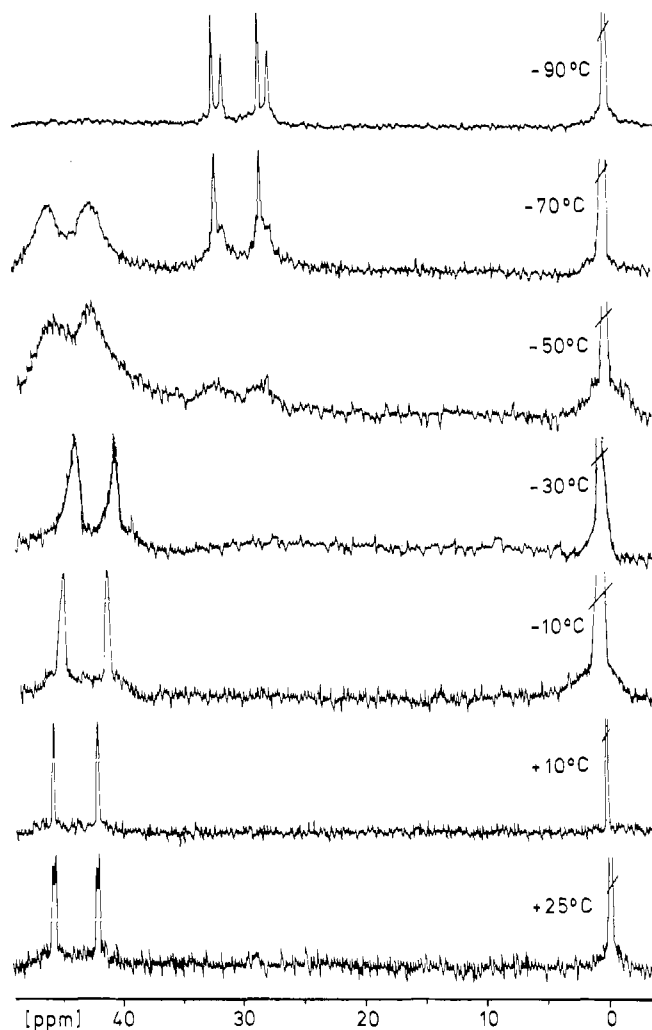


Abb. 1. Temperaturabhängiges  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **12b** (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

vereinbar mit einem fünfgliedrigen  $\text{Rh}-\text{P}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$ -Ring. Vermutlich liegt eine dimere Struktur mit vier verbrückenden P,O-Liganden und zwei terminalen CO-Gruppen vor, die mit  $\text{Cl}_2\text{Rh}_2(\text{CN}-[\text{CH}_2]_n-\text{NC})_4$  verglichen werden kann<sup>27)</sup>.

Eine Isolierung dieser Verbindung gelang bisher nicht. Das Decarbonylierungsprodukt von **11a** weist unterhalb  $-40^\circ\text{C}$  ein ähnliches  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf wie das postulierte Dimere von **12b**. Im Gegensatz dazu tritt allerdings oberhalb  $-40^\circ\text{C}$  Zersetzung ein. Grund für das unterschiedliche Verhalten ist wahrscheinlich, wie in **9b**, die bevorzugte *trans*-Position der P,O-Liganden, bedingt durch die sterisch anspruchsvolleren Dicyclohexylsubstituenten.

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

## Experimenteller Teil

Zur Reinigung von Kohlenmonoxid diente eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel<sup>28)</sup>. Wasserstoff wurde zur Trock-

nung durch zwei Kühlfallen mit flüssigem Stickstoff geleitet. Alle Umsetzungen erfolgten unter gereinigtem Stickstoff bzw. Argon. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und N<sub>2</sub>-gesättigt. THF und Ether wurden jeweils frisch über Natrium/Benzophenon destilliert.

Massenspektren: Varian MAT 711 A. — IR-Spektren: Beckman IR 12, Bruker IFS 114c und Perkin-Elmer IR-Spektrometer 598 mit Datenstation 3600. — <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren: Bruker WP 80 und Bruker AC 80 (Meßfrequenzen: 80.00, 20.11 bzw. 32.39 und 80.13, 20.15 bzw. 32.44 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D<sub>2</sub>O oder 1proz. Phosphorsäure/[D<sub>6</sub>]Aceton); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **10'**: Bruker Cryospec WM 400. — Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1104 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin Elmer Modell 4000.

1. *Chloro(η<sup>4</sup>-1,5-cyclooctadien)[diphenyl(tetrahydrofurfuryl)phosphan]rhodium(I)* (**3a**): Zu einer Suspension von 130 mg (0.26 mmol) **1** in 5 ml Ether tropft man unter Rühren bei -40°C innerhalb 5 min 142 mg (0.53 mmol) **2a** in 5 ml Ether. Nach 2 h wird das Produkt mit ca. 50 ml *n*-Hexan ausgefällt, die Suspension filtriert (P4), der Rückstand zweimal mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 198 mg (73%). Zers.-P. 135°C. — IR (Polyethylen): 289 cm<sup>-1</sup>, st (RhCl). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 26.38 (s; C-4), 33.42 (s; C-3); 35.40 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 25.9 Hz; C-6), 68.68 (s; C-5), 69.82–72.11 (m; COD), 78.78 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 3.2 Hz; C-2), 104.43–105.56 (m; COD), 128.5–136.3 (m; C-Ph). — MS (FD, 8 kV, 50°C): *m/z* = 516 (M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>35</sup>Cl).

C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>ClOPRh (516.9) Ber. C 58.10 H 6.04 Cl 6.68 Rh 19.91  
Gef. C 58.03 H 6.01 Cl 5.71 Rh 19.31

2. *Chloro(η<sup>4</sup>-1,5-cyclooctadien)[dicyclohexyl(tetrahydrofurfuryl)phosphan]rhodium(I)* (**3b**): Zu einer Suspension von 226 mg (0.46 mmol) **1** in 10 ml Ether tropft man unter Rühren bei -40°C innerhalb 5 min 260 mg (0.92 mmol) **2b** in 10 ml Ether. Nach 2 h wird das Solvens i. Vak. abgezogen, das Produkt mit 5 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 460 mg (95%). Zers.-P. 127°C. — IR (Polyethylen): 278 cm<sup>-1</sup>, st (RhCl). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.49–35.40 (m; COD, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, C-3, -4, -6), 66.2–69.0 (m; COD), 67.63 (s; C-5), 76.30 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 2.6 Hz; C-2), 101.3–102.8 (m; COD). — MS (FD, 8 kV, 50°C): *m/z* = 528 (M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>35</sup>Cl).

C<sub>25</sub>H<sub>43</sub>ClOPRh (528.9) Ber. C 56.77 H 8.19 Cl 6.70 Rh 19.45  
Gef. C 57.94 H 8.72 Cl 7.86 Rh 20.52

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von **5a, b** aus **3a, b** und AgSbF<sub>6</sub>: Zu einer Lösung von 0.10 mmol **3a, b** in 5 ml THF tropft man unter Rühren bei -40°C innerhalb 5 min einen 10proz. Überschuss an AgSbF<sub>6</sub> in 5 ml THF. Nach 1 h wird von AgCl abfiltriert (P4) und das Produkt mit ca. 100 ml Ether ausgefällt. Nach Abfiltrieren (P4) des gelben Niederschlages wird mit 10 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

3. *(η<sup>4</sup>-1,5-Cyclooctadien)[diphenyl(tetrahydrofurfuryl)phosphan-O,P]rhodium(I)-hexafluoroantimonat* (**5a**): Einwaage 45 mg (0.10 mmol) **3a** und 37 mg (0.11 mmol) AgSbF<sub>6</sub>. Ausb. 57 mg (82%), Zers.-P. 97°C. — IR (fest/KBr): 656 cm<sup>-1</sup>, sst (SbF<sub>6</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.75–2.70 (m; 14H, COD, 2 3-H, 2 4-H, 2 6-H), 3.00–3.32 (m; 1H, 2-H), 3.49–4.28 (m; 4H, COD, 2 5-H), 5.26–5.77 (m; 2H, COD), 7.37–8.15 (m; 10H, Ph). — MS (FAB, 70 eV, 30°C): *m/z* = 481 [Rh(COD)PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sup>+</sup>].

C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>F<sub>6</sub>OPRhSb (717.1) Ber. C 41.87 H 4.35 Rh 14.35  
Gef. C 41.80 H 4.59 Rh 15.73

4. *(η<sup>4</sup>-1,5-Cyclooctadien)[dicyclohexyl(tetrahydrofurfuryl)phosphan-O,P]rhodium(I)-hexafluoroantimonat* (**5b**):

a) Aus **3b** und AgSbF<sub>6</sub>: Einwaage 85 mg (0.16 mmol) **3b** und 61 mg (0.18 mmol) AgSbF<sub>6</sub>. Ausb. 63 mg (54%).

b) Aus **1**, AgSbF<sub>6</sub> und **2b**: Zu einer Suspension von 55 mg (0.11 mmol) **1** in 5 ml THF gibt man schnell unter starkem Rühren eine Lösung von 77 mg (0.22 mmol) AgSbF<sub>6</sub> in 5 ml THF. Nach 2 min filtriert (P4) man von AgCl und tropft zum Filtrat unter Rühren bei -40°C innerhalb 5 min eine Lösung von 63 mg (0.22 mmol) **2b** in 5 ml Ether. Nach 30 min fällt man das Produkt mit ca. 100 ml Ether, filtriert (P4), wäscht mit 10 ml Ether und trocknet **5b** i. Vak.; Ausb. 140 mg (85%), Zers.-P. 128°C. — IR (fest/KBr): 658 cm<sup>-1</sup>, sst (SbF<sub>6</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.95–2.70 (m; 36H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, COD, 2 3-H, 2 4-H, 2 6-H), 3.62–4.40 (m; 5H, COD, 2-H, 2 5-H), 5.07–5.32 (m; 2H, COD). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.74–35.12 (m; COD, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, C-3, -4, -6), 66.65–68.40 (m; COD), 72.56 (s; C-5), 88.40 (s; C-2), 105.12–105.95 (m; COD). — MS (FD, 8 kV, 50°C): *m/z* = 493 [Rh(COD)P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sup>+</sup>].

C<sub>25</sub>H<sub>43</sub>F<sub>6</sub>OPRhSb (729.2) Ber. C 41.18 H 5.94 Rh 14.11  
nach a) Gef. C 41.96 H 5.99 Rh 14.97  
nach b) Gef. C 42.04 H 7.06 Rh 15.32

5. *(η<sup>4</sup>-1,5-Cyclooctadien)-cis-bis[diphenyl(tetrahydrofurfuryl)phosphan]rhodium(I)-hexafluorophosphat* (**6a**): Zu einer Lösung von 152 mg (0.31 mmol) **1** und 103 mg (0.62 mmol) NaPF<sub>6</sub> in 20 ml Aceton tropft man innerhalb 5 min unter Rühren bei -40°C 333 mg (1.23 mmol) **2a** in 10 ml Aceton. Nach 2 h wird von NaCl abfiltriert (P4). Das Filtrat engt man i. Vak. auf ca. 10 ml ein und fällt das Produkt mit ca. 100 ml Ether. **6a** wird abfiltriert (P4), mit 10 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 480 mg (87%), Zers.-P. 95°C. — IR (fest/KBr): 840 cm<sup>-1</sup>, sst (PF<sub>6</sub>). — <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -40°C): δ = -145.5 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 711.4 Hz; PF<sub>6</sub>). — MS (FD, 8 kV, 50°C): *m/z* = 752 [Rh(COD)(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>2</sub> + H].

C<sub>42</sub>H<sub>50</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>P<sub>3</sub>Rh (896.7) Ber. C 56.26 H 5.62 Rh 11.47  
Gef. C 55.69 H 5.91 Rh 10.17

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von **8a, b** aus **7**, NaPF<sub>6</sub> und **2a, b**: Eine Lösung von 0.10 mmol **7**, 0.20 mmol NaPF<sub>6</sub> und 0.40 mmol **2a, b** in 10 ml Aceton wird 15 min bei 25°C gerührt. Anschließend wird das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand bei -40°C in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Man filtriert (P4) von NaCl und fällt **8a, b** mit ca. 100 ml Ether. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert (P4), mit 10 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

6. *cis-Bis[diphenyl(tetrahydrofurfuryl)phosphan-O,P]rhodium(I)-hexafluorophosphat* (**8a**)

a) Aus **7**, NaPF<sub>6</sub> und **2a**: Einwaage 56 mg (0.08 mmol) **7**, 26 mg (0.16 mmol) NaPF<sub>6</sub> und 84 mg (0.31 mmol) **2a**. Ausb. 85 mg (62%).

b) Aus **6a** durch Abspaltung von COD: 80 mg (0.09 mmol) **6a** werden in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Nach 15 min fällt man **8a** bei -40°C mit ca. 100 ml Ether. Der Niederschlag wird abfiltriert (P4), mit 100 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 55 mg (78%), Zers.-P. 78°C. — IR (fest/KBr): 838 cm<sup>-1</sup>, sst (PF<sub>6</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -40°C): δ = 1.38–2.73 (m; 12H, 4 3-H, 4 4-H, 4 6-H), 3.69–4.58 (m; 6H, 2 2-H, 4 5-H), 6.68–7.77 (m; 20H, Ph). — <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -40°C): δ = -145.4 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 711.4 Hz; PF<sub>6</sub>). — MS (FAB, 70 eV, 30°C): *m/z* = 643 [Rh-(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>2</sub>].

C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>P<sub>3</sub>Rh (788.5) Ber. C 51.79 H 4.86 Rh 13.05  
nach a) Gef. C 51.64 H 4.65 Rh 13.22  
nach b) Gef. C 51.46 H 5.13 Rh 13.68

7. *cis-Bis[dicyclohexyl(tetrahydrofurfuryl)phosphan-O,P]rhodium(I)-hexafluorophosphat* (**8b**): Einwaage 230 mg (0.32 mmol) **7**,

108 mg (0.64 mmol)  $\text{NaPF}_6$  und 362 mg (1.28 mmol) **2b**. Ausb. 440 mg (85%), Zers.-P.  $105^\circ\text{C}$ . — IR (fest/KBr):  $841\text{ cm}^{-1}$ , sst ( $\text{PF}_6$ ). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -145.4$  (sept,  $^1J_{\text{RhF}} = 711.4\text{ Hz}$ ;  $\text{PF}_6$ ). — MS (FAB,  $70\text{ eV}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ):  $m/z = 667$  [ $\text{Rh}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2$ ].

$\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_3\text{Rh}$  (812.7) Ber. C 50.25 H 7.69 Rh 12.66  
Gef. C 50.79 H 8.74 Rh 11.84

8. Rückreaktion von **8a** mit COD zu **6a**: 40 mg (0.05 mmol) **8a** werden mit 0.10 ml (0.75 mmol) COD in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-40^\circ\text{C}$  gelöst. Innerhalb 15 min läßt man auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmen. Nach weiteren 15 min wird eine Probe entnommen und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Daten stimmen mit **6a** überein.

9. *ab,cd*-Bis[dicyclohexyl(tetrahydrofurfuryl)phosphan-*O,P*]-*ef*-dihydridorhodium(III)-hexafluorophosphat (**9b**): 20–50 mg (0.02 bis 0.06 mmol) **8b** werden in 2 ml  $\text{CHCl}_3$  (IR), [ $\text{D}_6$ ]Aceton ( $^1\text{H}$ -NMR) oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR) bei  $-40^\circ\text{C}$  gelöst. Unter Durchleiten von Wasserstoff wird innerhalb 10 min auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmt und die jeweilige Lösung spektroskopisch vermessen. IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $2123\text{ cm}^{-1}$ , br (RhH). —  $^1\text{H}$ -NMR ([ $\text{D}_6$ ]Aceton):  $\delta = -23.22$  (dt,  $^1J_{\text{RhH}} = 30$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 15\text{ Hz}$ ; RhH<sub>2</sub>),  $-23.33$  (dt,  $^1J_{\text{RhH}} = 30$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 15\text{ Hz}$ ; RhH<sub>2</sub>).

10. *ac,df*-Bis[dicyclohexyl(tetrahydrofurfuryl)phosphan-*O,P*]-*e*-iodo-*b*-methylrhodium(III)-hexafluorophosphat (**10b**, **10'b**): Zu einer Lösung von 170 mg (0.20 mmol) **8b** in 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man bei  $0$  bzw.  $-60^\circ\text{C}$  0.5 ml (8.60 mmol)  $\text{CH}_3\text{I}$  bzw.  $^{13}\text{CH}_3\text{I}$  (99.9%  $^{13}\text{C}$ ). Man erwärmt langsam unter Rühren auf  $25^\circ\text{C}$ , rührt 1 h und entfernt  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{I}$  ( $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ ) i. Vak. Der hellgelbe Rückstand wird i. Vak. getrocknet; Ausb. 200 mg (100%), Zers.-P.  $105^\circ\text{C}$ . — IR (fest/KBr):  $843\text{ cm}^{-1}$ , sst ( $\text{PF}_6$ ). — MS (FD,  $8\text{ kV}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ):  $m/z = 810$  [ $\text{Rh}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2(\text{CH}_3\text{I}) + \text{H}$ ].

$\text{C}_{35}\text{H}_{65}\text{F}_6\text{IO}_2\text{P}_3\text{Rh}$  (954.2)  
Ber. C 44.05 H 6.81 F 11.94 I 13.30 Rh 10.78  
Gef. C 43.87 H 6.93 F 12.27 I 13.67 Rh 9.87

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von **11a**, **b**, **11'a**, **b** aus **8a**, **b** und CO bzw.  $^{13}\text{CO}$ : Durch eine Lösung von 0.10 mmol **8a**, **b** in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw. THF leitet man bei  $-40^\circ\text{C}$  solange CO bzw.  $^{13}\text{CO}$  (99.0%  $^{13}\text{C}$ ), bis die Lösung fast farblos wird. Alle Messungen erfolgen unter CO-Gas.

11. Tricarbonyl-*trans*-bis[diphenyl(tetrahydrofurfuryl)phosphan]rhodium(I)-hexafluorophosphat (**11a**, **11'a**): Einwaage 80 mg (0.10 mmol) **8a**. — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $2014\text{ cm}^{-1}$  st (CO),  $844$  sst ( $\text{PF}_6$ ). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 29.7$  (d,  $^1J_{\text{RhP}} = 73.4\text{ Hz}$ ),  $29.6$  (d,  $^1J_{\text{RhP}} = 72.5\text{ Hz}$ ).

12. Tricarbonyl-*trans*-bis[dicyclohexyl(tetrahydrofurfuryl)phosphan]rhodium(I)-hexafluorophosphat (**11b**, **11'b**): Einwaage 85 mg (0.10 mmol) **8b**. — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $2001\text{ cm}^{-1}$  sst (CO),  $848$  sst ( $\text{PF}_6$ ).

13. Carbonyl-*trans*-bis[dicyclohexyl(tetrahydrofurfuryl)phosphan-*P*; *O',P'*]rhodium(I)-hexafluorophosphat (**12b**, **12'b**): Durch eine Lösung von 0.10 mmol **11b**, **11'b** in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $-40^\circ\text{C}$  5 min Argon geleitet. Man entfernt  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und trocknet **12b**, **12'b** i. Vak.; Ausb. 100%, bez. auf **8b**, Schmp.  $125^\circ\text{C}$ . — IR

(fest/KBr):  $1976\text{ cm}^{-1}$  sst (CO),  $1941$  sst ( $^{13}\text{CO}$ ),  $1049\text{ m}$ ,  $1010\text{ m}$  [ $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$ ],  $842$  sst ( $\text{PF}_6$ ). — IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $1986\text{ cm}^{-1}$  sst (CO),  $1012\text{ m}$  [ $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$ ]. —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta = -145.7$  (sept,  $^1J_{\text{PF}} = 712.4\text{ Hz}$ ;  $\text{PF}_6$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 189.3$  (dt,  $^1J_{\text{RhC}} = 78.9$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 15.5\text{ Hz}$ ; CO). — MS (FD,  $8\text{ kV}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ):  $m/z = 696$  [ $\text{Rh}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2(\text{CO}) + \text{H}$ ].

$\text{C}_{35}\text{H}_{62}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_3\text{Rh}$  (840.3)  
Ber. C 50.02 H 7.38 F 13.56 Rh 12.25  
Gef. C 50.37 H 7.64 F 13.88 Rh 11.34

## CAS-Registry-Nummern

**1**: 12092-47-6 / **2a**: 91533-65-2 / **2b**: 106948-80-5 / **3a**: 106948-52-1 / **3b**: 106948-53-2 / **5a**: 106948-55-4 / **5b**: 106948-67-8 / **6a**: 106948-57-6 / **7**: 12279-09-3 / **8a**: 106948-59-8 / **8b**: 106948-69-0 / **9b**: 106948-61-2 / **10b**: 106948-63-4 / **10'b**: 106948-71-4 / **11a**: 106948-65-6 / **11'a**: 106948-73-6 / **11b**: 106948-75-8 / **11'b**: 106948-77-0 / **12b**: 106977-21-3 / **12'b**: 106948-79-2

- <sup>1)</sup> VII. Mitteilung: E. Lindner, A. Sickinger, P. Wegner, *J. Organomet. Chem.* **312** (1986) C37.
- <sup>2)</sup> R. S. Dickson, *Homogeneous Catalysis with Compounds of Rhodium and Iridium*, S. 131, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, Lancaster 1985.
- <sup>3)</sup> W. R. Pretzer, T. P. Kobylinski, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **333** (1980) 58.
- <sup>4)</sup> J. M. Brown, P. A. Chaloner, P. N. Nicholson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 646.
- <sup>5)</sup> J. Halpern, *Phosphorus Sulfur* **18**, (1983) 307.
- <sup>6)</sup> Y. Sugi, K. Bando, Y. Takami, *Chem. Lett.* **1981**, 63.
- <sup>7)</sup> H. Loevenich, M. Röper, *C. Mol. Chem.* **1** (1984) 155.
- <sup>8)</sup> E. Lindner, H. Rauleder, C. Scheytt, H. A. Mayer, W. Hiller, R. Fawzi, P. Wegner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 632.
- <sup>9)</sup> E. Lindner, H. A. Mayer, P. Wegner, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2616; L. Horner, G. Simons, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 497.
- <sup>10)</sup> U. Schober, geplante Dissertation, Univ. Tübingen 1987.
- <sup>11)</sup> M. Valderrama, M. Scotti, E. Prati, *J. Chem. Res. (S)* **1985**, 326.
- <sup>12)</sup> J. Hagen, *Chem.-Ztg.* **109** (1985) 63.
- <sup>13)</sup> M. N. Golovin, M. M. Rahman, J. E. Belmonte, W. P. Giering, *Organometallics* **4** (1985) 1981.
- <sup>14)</sup> B. R. James, R. H. Morris, K. J. Reimer, *Can. J. Chem.* **55** (1977) 2353.
- <sup>15)</sup> P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **81** (1981) 229.
- <sup>16)</sup> W. H. Hersh, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4599.
- <sup>17)</sup> R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 2397.
- <sup>18)</sup> M. Bressan, F. Morandini, P. Rigo, *Inorg. Chim. Acta* **77** (1983) L139.
- <sup>19)</sup> B. R. James, D. Mahajan, *Can. J. Chem.* **57** (1979) 180.
- <sup>20)</sup> Monoklin  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1059.4(3)$ ,  $b = 1551.4(4)$ ,  $c = 1852.9(4)\text{ pm}$ ,  $\beta = 99.13(3)^\circ$ , Gesamtzahl der Reflexe 4662, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$  3429 (R. Fawzi, persönliche Mitteilung).
- <sup>21)</sup> B. R. James, D. Mahajan, *Can. J. Chem.* **58** (1980) 996.
- <sup>22)</sup> D. A. Slack, I. Greveling, M. C. Baird, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 3125.
- <sup>23)</sup> C. E. Johnson, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3148.
- <sup>24)</sup> J. M. Brown, L. R. Canning, *J. Organomet. Chem.* **267** (1984) 179.
- <sup>25)</sup> H. C. Clark, L. E. Manzer, J. E. H. Ward, *Can. J. Chem.* **52** (1974) 1973.
- <sup>26)</sup> A. R. Sanger, *Can. J. Chem.* **61** (1983) 2214.
- <sup>27)</sup> K. R. Mann, R. A. Bell, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2671.
- <sup>28)</sup> H. L. Krauss, *Nachr. Chem. Techn.* **16** (1968) 260.

[313/86]