

This article was downloaded by:  
On: 29 January 2011  
Access details: Access Details: Free Access  
Publisher Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:  
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### PHOSPHONSÄUREESTER-PHOSPHANE ALS HEMILABILE KOMPLEXLIGANDEN

Axel Weigt<sup>a</sup>; Stefan Bischoff<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof, Berlin, Bundesrepublik, Deutschland

**To cite this Article** Weigt, Axel and Bischoff, Stefan(1995) 'PHOSPHONSÄUREESTER-PHOSPHANE ALS HEMILABILE KOMPLEXLIGANDEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 102: 1, 91 — 102

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509508042547

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508042547>

### PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## PHOSPHONSÄUREESTER-PHOSPHANE ALS HEMILABILE KOMPLEXLIGANDEN

AXEL WEIGT und STEFAN BISCHOFF

*Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5,  
12484 Berlin, Bundesrepublik Deutschland*

(Received November 10, 1994; in final form January 17, 1995)

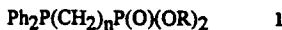
New hemilabile rhodium complexes with phosphonate-phosphane ligands  $(RO)_2P(O)(CH_2)_nPPH_3$  **1a-c** ( $n = 1 - 3$ ) have been synthesized and characterised. Effective methods for the preparation of the ligands were developed and the characterisation was carried out with IR and NMR spectroscopy. Additionally, **1b** and **1c** were converted into the corresponding phosphonate-phosphanoxyds **4b, c**, and phosphonate-phosphonium bromides **5b, c**. Both, open-chain (**2a-c**) and chelate (**3a-c**) rhodium complexes were easily accessible from **1a-c**. The hemilabile behaviour of the rhodium complexes **2** and **3** was demonstrated by their smooth conversion into each other. The structure of the phosphonate-phosphane ligands **1a-c** significantly affected the catalytic properties of **2a-c** in methanol carbonylation.

**Key words:** Hemilabile ligands, phosphonate phosphanes, rhodium complexes, NMR data.

### EINLEITUNG

Die katalytischen Eigenschaften von Metallionen und Metallteilchen können sowohl in Lösungen als auch auf Trägern wesentlich durch Liganden beeinflußt werden. Dabei besteht einerseits die Möglichkeit, daß die Komplexliganden Metallionen im Reaktionsmedium stabilisieren oder eine hohe Dispersität der katalytisch aktiven Zentren auf einem Träger bewirken. Andererseits können mit geeigneten Liganden Schritte der katalytischen Reaktion gesteuert werden. Eine interessante Gruppe derartiger Liganden sind bifunktionelle Verbindungen mit Zentren unterschiedlicher Donorstärke,<sup>1</sup> bei denen eine Gruppe innerhalb des Katalysecyclus fest am Metallion gebunden bleibt und die andere Gruppe eine Bindung mit hemilabilem Charakter zum katalytisch aktiven Zentrum ausbildet, die dann durch "Auf-und Zuklappen"<sup>2</sup> notwendige Koordinationsstellen schafft, beziehungsweise Zwischenstufen stabilisiert. Hemilabile Liganden, die als starken Elektronendonator einen Phosphan-Rest und als schwachen Donator Stickstoff mit aliphatischen<sup>3</sup> oder aromatischen<sup>4</sup> Substituenten oder Sauerstoff in Ether-,<sup>2</sup> Carbonyl-,<sup>5</sup> beziehungsweise Phosphanoxygruppen<sup>6</sup> enthalten, wurden in Komplexen der Metalle der VII. und VIII. Nebengruppe erfolgreich für katalytische Hydrierungen,<sup>7</sup> Hydrosilylierungen,<sup>8</sup> Hydrocarbonylierungen,<sup>9</sup> Carbonylierungen<sup>10</sup> und die Ethylenpolymerisation<sup>11</sup> eingesetzt.

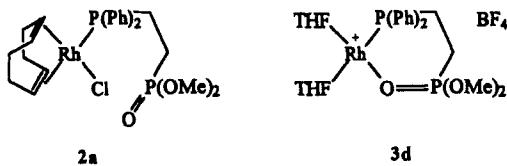
Zu dieser Gruppe von Liganden gehören auch die Phosphonsäureester-Phosphane **1a-d**. In einer früheren Arbeit zeigten wir, daß die Rhodiumkomplexe von **1a** ausgezeichnete katalytische Eigenschaften für die Flüssigphasencarbonylierung von Methanol zu Essigsäure aufweisen.<sup>10</sup>



	1	a	b	c	d
n	2	3	<i>t</i> Pr	<i>t</i> Pr	2
R	Me	<i>t</i> Pr			Et

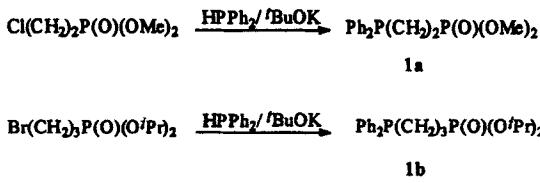
## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Wirkung von O,P-Liganden bei Carbonylierungsreaktionen an Rhodium und ähnlichen Metallen wird auf die Fähigkeit des Wechsels zwischen ringoffenen und Chelatkomplexen zurückgeführt.<sup>2</sup> Diese beiden Komplextypen (**2a**, **3d**) konnten wir aus dem Phosphonsäureester-Phosphan **1a** ebenfalls darstellen.<sup>12</sup>



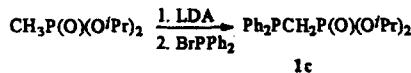
Die Umwandlung der offenkettigen in die Chelatform sollte von der Größe des entstehenden Ringes abhängig sein, womit auch eine Veränderung der katalytischen Eigenschaften von Komplexen mit Phosphonsäureester-Phosphanen unterschiedlicher Kettenlänge zu erwarten wäre.<sup>13</sup> So stellten wir uns die Aufgabe, Phosphonsäureester-Phosphane des Typs **1** mit unterschiedlicher Kettenlänge (n) darzustellen.

Die von uns beschriebene Methode zur Synthese von **1a**<sup>10</sup> (n = 2) ließ sich gut auf die Darstellung von **1b** (n = 3) übertragen, das in einer Ausbeute von 88% erhalten wurde.

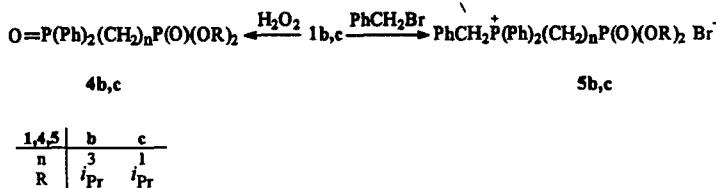


Für das Methanphosphonsäureester-Phosphan (**1d**) war eine Synthese aus Et<sub>3</sub>SnCH<sub>2</sub>P(O)(OEt)<sub>2</sub> und ClPPh<sub>2</sub> mit einer Gesamtausbeute von ca. 58% (bezogen auf Et<sub>3</sub>SnCl) bekannt.<sup>14</sup> Der Versuch, diese Umsetzung mit dem besser zugänglichen Et<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>P(O)(O*t*Pr)<sub>2</sub><sup>15</sup> durchzuführen, ergab hingegen ein komplexes Substanzgemisch, das auch bei energischen Reaktionsbedingungen (25 h, 100°C) nur 50% des gewünschten Phosphonsäureester-Phosphans **1c** enthielt.<sup>16</sup> Die Darstellung von **1c** aus LiCH<sub>2</sub>P(O)(O*t*Pr)<sub>2</sub> (erhalten aus CH<sub>3</sub>P(O)(O*t*Pr)<sub>2</sub> und *t*Pr<sub>2</sub>NLi (LDA)) und Chlordiphenylphosphan<sup>17</sup> blieb ebenfalls erfolglos. Setzt man hingegen LiCH<sub>2</sub>P(O)(O*t*Pr)<sub>2</sub> mit Bromdiphenylphosphan um, so erhält man das Phosphonsäureester-Phosphan **1c** in hoher Reinheit mit einer Ausbeute von 72%.<sup>19</sup>

**1b** und **1c** sind im Gegensatz zu **1a** viskose Öle. Sie bleiben bei Raumtemperatur an der Luft über Wochen unverändert. Erst mit Wasserstoffperoxid können sie in



die entsprechenden Phosphonsäureester-Phosphanoxide **4b** und **4c** umgewandelt werden. Für einen weiteren Strukturbeweis und eine bessere analytische Charakterisierung wurden die Phosphonat-Phosphane **1b** und **1c** mit Benzylbromid zu den Benzylphosphoniumbromiden **5b** und **5c** umgesetzt.



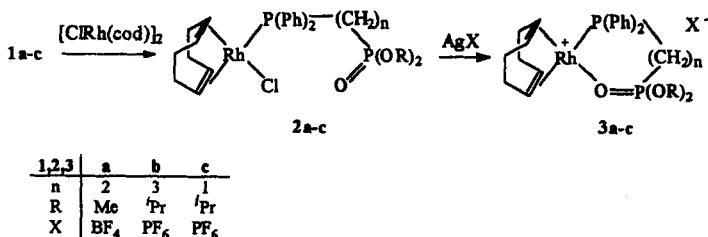
Die Eignung von **1a-c** als hemilabile Liganden wurde nun am Beispiel ihrer Rhodiumkomplexe untersucht. Sie können mit  $[\text{ClRh}(\text{cod})]_2$  in die entsprechenden offenkettigen Rhodiumphosphankomplexe **2a-c** überführt und spektroskopisch (s. Tabelle I) charakterisiert werden. Im Falle von **2a** gelang auch die Isolierung des kristallinen Komplexes in reiner Form.<sup>10</sup>

Durch Umsetzung der offenkettigen Komplexe **2a-c** mit  $\text{AgBF}_4$  oder  $\text{AgPF}_6$  bei  $0^\circ\text{C}$  in Methylenechlorid/Tetrahydrofuran kommt es zum Ringschluß (**3a-c**) über

TABELLE I  
 $^{31}\text{P}$ -NMR und IR-Daten der Liganden **1a-c** und ihrer Rhodiumkomplexe

	$\delta_{\text{phosphoryl}}$	$J_{\text{PP}}$	$\delta_{\text{phosphan}}$	$J_{\text{PRh}}$	$J_{\text{PORh}}$	$\nu_{\text{P=O}}$
<b>Liganden</b>						
<b>1a</b>	34,50 d	62,0	-12,10 d	-	-	1239
<b>1b</b>	29,71 d	2,9	-17,37 d	-	-	1230
<b>1c</b>	24,91 d	45,9	-25,32 d	-	-	1240
<b>ringoffene Komplexe</b>						
<b>2a</b>	32,80 d	63,0	26,80 dd	150,0	-	1239
<b>2b</b>	29,28 d	4,9	26,60 dd	151,6	-	-
<b>2c</b>	21,33 d	16,9	21,51 dd	156,8	-	-
<b>Chelatkomplexe</b>						
<b>3a</b>	38,79 dd	13,1	21,21 dd	154,0	2,9	1190
<b>3b</b>	40,13 d	-	23,74 d	153,5	8,1	-
<b>3c</b>	48,85 dd	50,8	14,69 dd	149,6	5,7	1180

den Phosphorylsauerstoff. Führt man diese Reaktion bei höherer Temperatur in Tetrahydrofuran durch, wird noch zusätzlich das Cyclooctadien gegen THF ausgetauscht (s. vorstehenden Rhodiumkomplex **3d**).<sup>12</sup> Die cyclischen Komplexe **3a-c** (s. Tabelle I) sind an der Luft bei Raumtemperatur stabile Verbindungen, die im Falle von **3a** und **3c** in kristalliner Form isoliert werden konnten.



Die Struktur der Liganden **1a-c**, der offenkettigen **2a-c** und der cyclischen Rhodiumkomplexe **3a-c** kann mit den charakteristischen chemischen Verschiebungen der <sup>31</sup>P-NMR-Signale belegt werden (s. Tabelle I). Für die Phosphan- und die Phosphorylgruppen wurden erwartungsgemäß Doublets mit  $\delta$ -Werten von –12 bis –25 und +25 bis +34 ppm gefunden. Die Bindung der Phosphangruppen am Rhodium in **2a-c** führt zu einer starken Tieffeldverschiebung der entsprechenden Signale, wobei es zu einer weiteren Aufspaltung durch die Kopplung mit dem Rhodium ( $J_{PRh}$ ) kommt. Die Werte für  $J_{PRh}$  sprechen für eine quadratisch-planare Anordnung der Liganden am Rhodium.<sup>21</sup> Die Koordination des Phosphorylsauerstoffs am Rhodium in den cyclischen Komplexen **3a-c** führt ebenfalls zu einer Tieffeldverschiebung der Signale, die auch bei Phosphanoxiden beobachtet wurde.<sup>22</sup> Zusätzlich tritt hier noch eine Rhodium-Phosphorkopplung ( $^2J_{PRh}$ ) auf. Die Bindung des Phosphorylsauerstoffs am Rhodium wird ebenfalls durch die Verschiebung der Wellenzahlen der P=O-Streckschwingung im IR-Spektren belegt. Es ist bekannt, daß sich dieser Wert bei Koordination der Phosphorylgruppe an Lewis-säuren zu kleineren Wellenzahlen verschiebt.<sup>23,24</sup> Eine derartige Veränderung der Absorptionsbanden der cyclischen Verbindungen **3a, c** gegenüber den Banden der offenkettigen Komplexe **2a, c** beziehungsweise den Banden der Liganden **1a-c** wurde auch von uns beobachtet (s. Tabelle I).

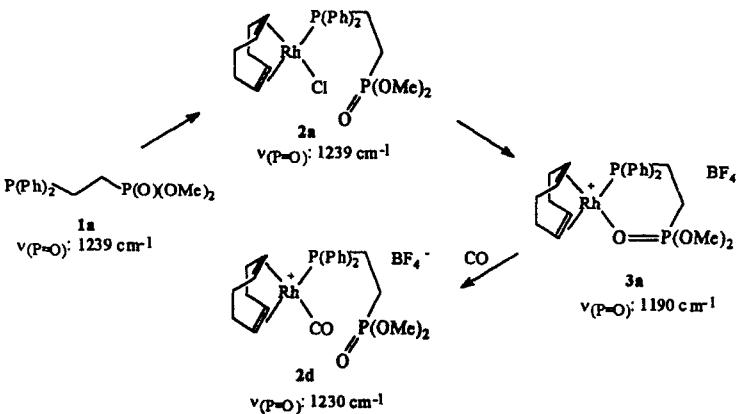


TABELLE II  
Ligandeneinfluß auf die Aktivierungsparameter der Flüssigphasencarbonylierung von Methanol

	<b>cod</b> <sup>a)</sup>	<b>PPh<sub>3</sub></b> <sup>b)</sup>	<b>dppe</b> <sup>c)</sup>	<b>1c</b>	<b>1a</b>	<b>1b</b>
$\Delta H^\ddagger$ [kJ/mol]	67,5	54,9	27,5	38,6	55,2	61,8
+/-	13,1	5,4	6,2	3,4	5,2	5,3
$\Delta S^\ddagger$ [J/mol/K]	-112	-141	-211	-179	-141	-126
+/-	32	13	15	8	12	12

<sup>a)</sup> [ClRh(cod)]<sub>2</sub>, <sup>b)</sup> [ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],

<sup>c)</sup> [ClRh(CO)(dppe)] (dppe: 1,2-Bisdiphenylphosphano-ethan)

Um den hemilabilen Charakter der Phosphonat-Phosphan-Rhodiumkomplexe zu untersuchen, behandelten wir **3a** mit CO. Mittels IR-Spektroskopie ließ sich zeigen, daß der cyclische Komplex unter analogen Bedingungen wie bei der rhodiumkatalysierten Carbonylierung von Methanol durch Kohlenmonoxid wieder geöffnet wird.<sup>25</sup>

Auch die Ergebnisse zur Methanolcarbonylierung in der Flüssig- und in der Gasphase stehen im Einklang mit einem hemilabilen Charakter der vorgestellten Phosphonsäureester-Phosphan-Komplexe unter Katalysebedingungen.<sup>13</sup> So wurde bei der homogenkatalysierten Carbonylierung beispielsweise ein Anstieg der Aktivierungsenthalpie mit zunehmendem Abstand der O- und P-Donatoren beobachtet (s. Tabelle II), was für Chelatstrukturen in Intermediatkomplexen und einen Einfluß der Struktur der Phosphonsäureester-Phosphan-Liganden auf die katalytischen Eigenschaften der Rhodiumkomplexe spricht.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit folgenden Geräten: <sup>31</sup>P: Tesla 587A, Bruker MSL 400 (Standard 85%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, extern); <sup>13</sup>C: Varian Gemini 300 (Standard HMDS, intern); <sup>1</sup>H: Bruker WP200SY (Standart TMS, intern). NMR-Angaben:  $\delta$ -Werte in ppm; J in Hz; s Singulett, d Dublett, dd Doppelddublett, m Multiplett. Die IR-Spektren wurden von KBr-Preßlingen an BIORAD FTS 60 A und Carl Zeiss Specord IR 75 aufgenommen. IR-Angaben:  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>. Die Massenspektren wurden mit einem HP 5985 B und einem Fisons-Instruments VG AutoSpace aufgenommen. Die in Synthesen und bei spektroskopischen Untersuchungen verwendeten Lösungsmittel wurden mit Molekularsieb A4 getrocknet. Das Tetrahydrofuran wurde mit Natrium behandelt. Gelöster Sauerstoff wurde mit Argon entfernt.

### (3-Diisopropoxyphosphono-propyl)diphenyl-phosphan (**1b**)

Zu 5,58 g (30 mmol) Diphenylphosphan und 8,61 g (30 mmol) 3-Brom-propanphosphonsäurediisopropylester in 70 ml absolutem Tetrahydrofuran wurden unter Argon bei mechanischem Rühren portionsweise 3,53 g (31,5 mmol) <sup>7</sup>BuOK gegeben, wobei die Reaktionstemperatur zwischen 5°C und 10°C gehalten wurde. Bei dieser Temperatur wurde noch 30 Minuten nachgerührt. Nach Stehen über Nacht bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der ölig-kristalline Rückstand

in 100 ml Essigsäureethylester aufgenommen, zweimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 10,35 g (88% d.Th.),

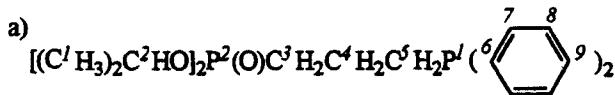
MS; M<sup>+</sup> 392 m/z

IR:  $\nu_{(P-O-C)}$  980 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{(P=O)}$  1230 cm<sup>-1</sup>

NMR-Daten s. Tabellen I und III

TABELLE III  
NMR-Daten von **1b**,<sup>a)</sup> **1c**<sup>b)</sup>

		$\delta$ <b>1b</b>	J	$\delta$ <b>1c</b>	J
<sup>13</sup> C	C <sup>1</sup> H <sub>3</sub>	23,97 d	<sup>3</sup> J <sub>P2C</sub> =4,1	23,80 m	
	C <sup>2</sup> H	69,75 d	<sup>2</sup> J <sub>P2C</sub> =6,6	70,53 d	J <sub>P2C</sub> =6,8
	C <sup>3-5</sup> H <sub>2</sub>	C <sup>3</sup> : 29,06 d	<sup>1</sup> J <sub>PJc</sub> =12,5	27,25 dd	J <sub>P2C</sub> =140,3
					J <sub>PJc</sub> =30,8
	C <sup>4</sup> :	19,38 dd	<sup>2</sup> J <sub>P2C</sub> =4,6		-
			<sup>2</sup> J <sub>PJc</sub> =18,5		
	C <sup>5</sup> :	28,04 dd	<sup>1</sup> J <sub>P2C</sub> =127,2		-
			<sup>3</sup> J <sub>PJc</sub> =14,1		
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sup>6</sup> : 138,24 d	<sup>1</sup> J <sub>PJc</sub> =12,5	130,37 m	
		C <sup>7</sup> : 128,41 d	<sup>2</sup> J <sub>PJc</sub> =15,7		
		C <sup>8</sup> : 132,60 d	<sup>3</sup> J <sub>PJc</sub> =18,3		
		C <sup>9</sup> : 128,38			
<sup>1</sup> H	C <sup>1</sup> H <sub>3</sub>	1,17 d	<sup>4</sup> J <sub>P2H</sub> =6,5	1,18 d	J <sub>P2H</sub> =6,2
		1,21 d	<sup>4</sup> J <sub>P2H</sub> =6,5	1,25 d	J <sub>P2H</sub> =6,2
	C <sup>2</sup> H	4,59 m		4,60 m	
	C <sup>3-5</sup> H <sub>2</sub>	2,60 m		2,46 d	J <sub>P2H</sub> =18,9
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7,60 m		7,26 m	



**Diiisopropoxyphosphonomethyl-diphenyl-phosphan (1c)**

Zu 11,54 g Diiisopropylamin (114 mmol) in 70 ml absolutem Tetrahydrofuran wurden unter Argon 62,5 ml Butyllithium-Hexan-Lösung (100 mmol) bei  $-20^{\circ}\text{C}$  getropft. Nach Kühlen auf  $-60$  bis  $-70^{\circ}\text{C}$  wurde dann eine Lösung aus 6,00 g (33,3 mmol) Methanphosphonsäurediiisopropylester in 20 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Nach weiteren 30 min Röhren bei  $-60^{\circ}\text{C}$  und Erwärmung der Lösung auf  $-5$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  wurde nun eine Lösung aus 8,82 g (33,3 mmol) Bromdiphenylphosphan und 20 ml Tetrahydrofuran zugetropft und eine Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung wiederum auf  $-20^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, dann wurden 2 ml Wasser in 10 ml Tetrahydrofuran und schließlich bei  $0^{\circ}\text{C}$  etwa 40 ml halbkonzentrierter Salzsäure bis zur neutralen Reaktion der organischen Phase zugetropft. Nach Zugabe von 50 ml Essigsäureethylester wurde die wäßrige Phase abgetrennt und zweimal mit 20 ml Essigsäureethylester ausgeschüttelt. Die organische Phase ergab nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Einengen im Vakuum ein farbloses, viskoses Öl.

Ausbeute: 8,65 g (72% d.Th.),

MS: M<sup>+</sup>: 364 m/z

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (364,36) ber. C 62,63 H 7,19 P 17,00%  
gef. C 62,42 H 7,24 P 16,47%

IR:  $\nu_{(\text{P}-\text{O}-\text{C})}$ : 990 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{(\text{P}=\text{O})}$ : 1240 cm<sup>-1</sup>

NMR-Daten s. Tabellen I und III

**Chloro-( $\eta^4$ -1,5-cyclooctadien)-[3-diiisopropoxyphosphono-propyl)diphenylphosphan-P]rhodium(I) (2b), Chloro-( $\eta^4$ -1,5-cyclooctadien)(diiisopropoxyphosphonomethyl-diphenylphosphan-P)rhodium(I) (2c)**

Zu 246 mg (0,5 mmol) [ClRh(cod)]<sub>2</sub> in 5 ml absolutem Chloroform wurde unter Argon bei  $0^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von 1 mmol **1b** beziehungsweise **1c** in 5 ml absolutem Chloroform zugesetzt. Anschließend wurde noch 30 Minuten bei gleicher Temperatur gerührt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurden die Lösungen filtriert und mit <sup>31</sup>P-NMR vermessen.

NMR-Daten s. Tabelle I

**( $\eta^4$ -1,5-cyclooctadien)-[(2-dimethoxyphosphono-ethyl)diphenylphosphan-O,P]rhodium(I)tetrafluoroborat (3a)**

Zu 493 mg (1 mmol) [ClRh(cod)]<sub>2</sub> in 10 ml absolutem Methylenchlorid wurden unter Argon bei  $0^{\circ}\text{C}$  644 mg (2 mmol) **1a** in 10 ml absolutem Methylenchlorid getropft. Die erhaltene Lösung wurde noch 30 Minuten bei gleicher Temperatur gerührt und nach anschließender Erwärmung auf Raumtemperatur zu 389 mg (2 mmol) Silbertetrafluoroborat in 15 ml absolutem Tetrahydrofuran bei  $-5$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  getropft. Nach einer halben Stunde Röhren bei  $0^{\circ}\text{C}$  und anschließender langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das so erhaltene Öl wurde in 5 ml absolutem Toluol gelöst. Aus dieser Lösung kristallisierte nach Zusatz einiger Tropfen Hexan das gelbe Produkt. Es wurde abgetrennt, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 886 mg (72% d.Th.) F = 148–158°C (Zers. in abgeschr. Kapillare)

IR:  $\nu_{(\text{P}-\text{O}-\text{C})}$ : 1036 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{(\text{P}=\text{O})}$ : 1190 cm<sup>-1</sup>

NMR-Daten s. Tabellen I und IV

**( $\eta^4$ -1,5-cyclooctadien)(diiisopropoxyphosphonomethyl-diphenyl-phosphan-O,P)rhodium(I)hexafluorophosphat (3c)**

Analog der vorstehenden Methode wurden 728 mg (2 mmol) **1c** und 506 mg (2 mmol) Silberhexafluorophosphat umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausbeute: 1,03 g (72% d.Th.) F: ab 145°C Zersetzung (in abgeschr. Kapillare)

MS (LSIMS, in 3-Nitrobenzylalkohol, Cs<sup>+</sup>-gun): [(<sup>3</sup>PrO)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]Rh(cod)<sup>+</sup>: 491 m/z; [(<sup>3</sup>PrO)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]Rh<sup>+</sup>: 465 m/z; [O(<sup>3</sup>PrO)P(O)CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 305 m/z; (<sup>3</sup>PrO)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>PPh<sup>+</sup>: 287 m/z; (<sup>3</sup>PrO)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>P<sup>+</sup>: 210 m/z.

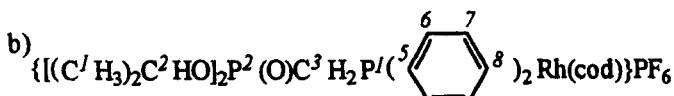
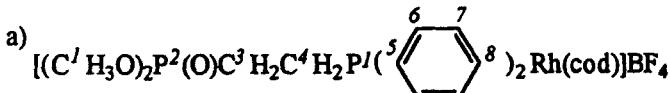
C<sub>27</sub>H<sub>38</sub>F<sub>6</sub>O<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Rh (720,42) ber. Rh 14,28%  
gef. Rh 13,50%

IR:  $\nu_{(\text{P}-\text{O}-\text{C})}$ : 995 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{(\text{P}=\text{O})}$ : 1180 cm<sup>-1</sup>

NMR-Daten s. Tabellen I und IV

TABELLE IV  
<sup>13</sup>C-NMR-Daten von 3a,<sup>a)</sup> c<sup>b)</sup>

	$\delta$ 3a	$J_{PC}$	$\delta$ 3c	$J_{PH}$
C <sup>1</sup> H <sub>3</sub>	54,71 d	$^2J_{PC}=6,8$	23,58	
C <sup>2</sup> H	-		75,60 d	$^2J_{P^2C}=7,5$
C <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	22,46 dd	$^1J_{P^1C}=24,8$ $^2J_{P^2C}=6,8$	24,09 dd	$^1J_{P^2C}=151,4$ $^1J_{P^1C}=13,5$ e)
C <sup>4</sup> H <sub>2</sub>	17,89 d	$^1J_{P^2C}=137,4$	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sup>5</sup> : 128,87 d C <sup>6</sup> : 133,26 d C <sup>7</sup> : 129,43 d C <sup>8</sup> : 131,78	$^1J_{P^1C}=44,3$ $^3J_{P^2C}=6,1$ $^2J_{P^1C}=10,5$ $^2J_{P^1C}=8,3$	128,24 dd 133,07 d 129,56 d 131,99	$^1J_{P^1C}=44,8$ $^2J_{P^1C}=12,5$ $^3J_{P^1C}=10,7$
CH <sub>2</sub> (cod)	27,79; 32,94		27,80; 32,77	
CH= (cod)	109,80 dd c) 70,78 d d)	$^1J_{RhC}=10,5$ $^2J_{PRhC}=7,5$ $^1J_{RhC}=6,8$	108,25 dd c) 69,75 d d)	$^1J_{RhC}=7,1$ $^2J_{PC}=7,1$ $^1J_{RhC}=14,6$



c) am Rhodium trans-ständig zum Phosphor, d) am Rhodium cis-ständig zum Phosphor,

e) gemessen in CDCl<sub>3</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

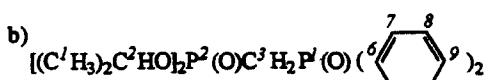
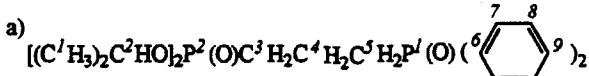
( $\eta^1$ -1,5-cyclooctadien)-/(3-diisopropoxyphosphono-propyl)diphenylphosphan-O,P[rhodium(I)hexafluorophosphat (3b)]

Zu 493 mg (1 mmol) [ClRh(cod)]<sub>2</sub> in 10 ml absolutem Chloroform wurde unter Argon bei 0°C eine Lösung von 785 mg (2 mmol) 1b in 10 ml absolutem Chloroform getropft. Nach 30 Minuten bei gleicher Temperatur und anschließender Erwärmung auf Raumtemperatur wurde diese Reaktionslösung bei -5 bis 0°C langsam zu einer Suspension aus 506 mg (2 mmol) Silberhexafluorophosphat und 20 ml absolutem Chloroform getropft. Dann wurde eine halbe Stunde bei 0°C und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung filtriert und mit <sup>31</sup>P-NMR vermessen.

NMR-Daten s. Tabelle I

TABELLE V  
NMR-Daten von 4b,<sup>a)</sup> c<sup>b)</sup>

		$\delta$ 4b	J	$\delta$ 4c	J
<sup>13</sup> C	$C^1H_3$	23,98 d	$^4J_{P^2C}=4,1$	23,67 d	$^3J_{P^2H}=15,0$
				23,73 d	$^3J_{P^2H}=14,3$
	$C^2H$	70,17 d	$^3J_{P^2C}=6,6$	71,51 d	$^2J_{P^2C}=6,8$
	$C^3H_2$	29,98 dd	$^3J_{P^2C}=12,2$	30,58 dd	$^1J_{P^2C}=134,6$
			$^1J_{P^1C}=71,3$		$^1J_{P^1C}=61,5$
	$C^4H_2$	15,41 d	$^2J_{P^2C}=4,1$	-	-
	$C^5H_2$	27,51 dd	$^1J_{P^2C}=141,4$	-	-
			$^3J_{P^1C}=14,2$		
	$C_6H_5$	$C^6:$ 133,13		130,67 m	
		$C^7:$ 128,69 d	$^2J_{P^1C}=11,6$		
		$C^8:$ 130,74 d	$^3J_{P^1C}=9,2$		
		$C^9:$ 131,83			
<sup>31</sup> P	$P^2$	32,98 d	$^4J_{P^1P^2}=2,5$	25,44 d	$^2J_{P^1P^2}=14,1$
	$P^1$	28,62 d		17,19 d	
<sup>1</sup> H	$C^1H_3$	-	-	1,08 d	$^4J_{P^2H}=6,2$
				1,13 d	$^4J_{P^2H}=6,2$
	$C^2H$	-	-	4,60 m	
	$C^3H_2$ <sup>c)</sup>	-	-	2,91 dd	$^2J_{P^2H}=20,7$
					$^2J_{P^1H}=14,3$
	$C_6H_5$	-	-	7,56 m	

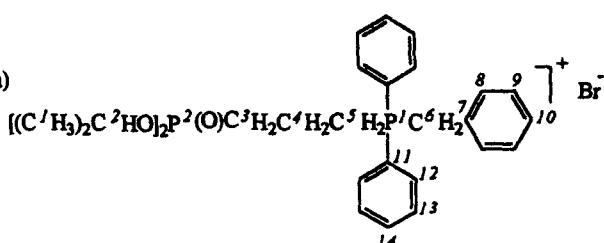


c) Lit.<sup>26</sup> (Diethylester):  $\delta = 3,08$  dd;  $^2J_{P^2H}=21$ ;  $^2J_{P^1H}=14$ .

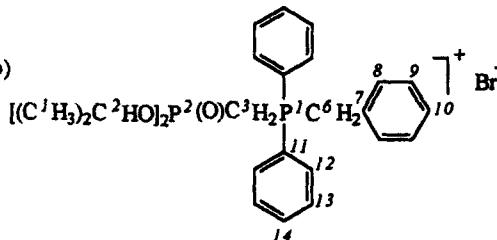
TABELLE VI  
NMR-Daten von **5b**,<sup>a)</sup> **c**<sup>b)</sup>

	$\delta$ <b>5b</b>	J	$\delta$ <b>5c</b>	J	
<sup>13</sup> C	$C^1H_3$	23,95 d	$^3J_{P^2C}=3,5$	23,76 d	$^3J_{P^2C}=5,2$
	$C^2H$	70,41 d	$^2J_{P^2C}=6,7$	72,83 d	$^2J_{P^2C}=6,6$
	$C^3H_2$	20,26 dd	$^1J_{P^1C}=49,8$ $^3J_{P^2C}=11,5$	21,26 dd	$^1J_{P^1C}=47,6$ $^1J_{P^2C}=133,8$
	$C^4H_2$	16,19		-	-
	$C^5H_2$	26,62 dd	$^1J_{P^1C}=141,5$ $^3J_{P^1C}=17,1$	-	-
	$C^6H_2$	30,69 d	$^1J_{P^1C}=40,7$	30,87 d	$^1J_{P^1C}=46,8$
	$C^7$	116,76 d	$^1J_{P^1C}=81,7$	117,26 d	$^1J_{P^1C}=87,7$
	$C^8$	128,84 d	$^2J_{P^1C}=3,0$	128,77 d	$^2J_{P^1C}=3,0$
	$C^9$	130,72 d	$^3J_{P^1C}=5,3$	130,81 d	$^3J_{P^1C}=5,6$
	$C^{10}$	128,24 d	$^4J_{P^1C}=3,4$	128,26 d	$^4J_{P^1C}=3,8$
	$C^{11}$	127,32 d	$^1J_{P^1C}=8,8$	127,39 d	$^1J_{P^1C}=8,7$
	$C^{12}$	130,08 d	$^2J_{P^1C}=12,0$	129,52 d	$^2J_{P^1C}=12,8$
	$C^{13}$	133,87 d	$^3J_{P^1C}=9,2$	134,38 d	$^3J_{P^1C}=9,1$
	$C^{14}$	134,81		134,83	
<sup>31</sup> P	P <sup>2</sup>	26,90 d		23,87 d	
	P <sup>1</sup>	27,65 d	$^4J_{P^1P^2}=3,6$	13,47 d	$^2J_{P^1P^2}=11,0$

a)



b)



**(3-Diisopropoxyphosphono-propyl)diphenyl-phosphinoxid (4b)**

Zu 3,93 g (10 mmol) **1b** in 50 ml Dioxan wurden 3 ml Wasserstoffperoxid (30%) zugesetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein farbloses, viskoses Öl erhalten.

Ausbeute: 3,76 g (92% d.Th.)

MS: M<sup>+</sup>: 408 m/z

IR:  $\nu_{(P-O-C)}$ : 990 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{(O-P=O)}$ : 1250 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{(Ph_2P=O)}$ : 1200 cm<sup>-1</sup>

NMR-Daten s. Tabelle V

**Diisopropoxyphosphonomethyl-diphenyl-phosphinoxid (4c)**

Analog der vorstehenden Methode wurden 3,64 g (10 mmol) **1c** umgesetzt und aufgearbeitet. Das erhaltene viskose Öl (3,61 g) wurde in 30 ml siedendem Diisopropylether gelöst und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit kristallinem **4c**<sup>27</sup> angeimpft. Nach Stehen über Nacht im Kühlschrank und Filtrieren wurde ein farbloses Produkt erhalten.

Ausbeute: 3,34g (88% d.Th.); F: 86–88°C.

MS: M<sup>+</sup>: 380 m/z

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (380,36) ber. C 59,10 H 6,89 P 16,29%  
gef. C 59,36 H 6,87 P 16,37%

IR:  $\nu_{(P-O-C)}$ : 990 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{(O-P=O)}$ : 1240 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{(Ph_2P=O)}$ : 1190 cm<sup>-1</sup>

NMR-Daten s. Tabelle V

**(3-Diisopropoxyphosphono-propyl)diphenyl-benzylphosphonium-bromid (5b)**

785 mg (2 mmol) **1b** und 0,34 g (4 mmol) Benzylbromid wurden in 10 ml absolutem Toluol unter Argon 1 h bei 70°C gerührt, wobei sich ein farbloses Öl abschied. Beim anschließenden Einengen der gesamten Reaktionsmischung auf die Hälfte kristallisierte das Öl. Die farblosen Kristalle wurden abfiltriert, zweimal mit tert.-Butylmethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,57 g (51% d.Th.); F: 175–84°C (Zers.)

C<sub>28</sub>H<sub>37</sub>BrO<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (563,45) ber. C 59,69 H 6,62 Br 10,99%  
gef. C 59,76 H 6,78 Br 10,73%

NMR-Daten s. Tabelle VI

**Diisopropoxyphosphonomethyl-diphenyl-benzylphosphonium-bromid (5c)**

Analog der vorstehenden Methode wurden 728 mg (2 mmol) **1c** umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausbeute: 0,64 g (53% d.Th.) F: 140–150°C (Zers.)

C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>BrO<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (535,40) ber. C 58,33 H 6,21 Br 14,92%  
gef. C 58,28 H 6,30 Br 14,45%

NMR-Daten s. Tabelle VI

## DANKSAGUNG

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung dieser Arbeiten. Unser Dank gilt weiterhin Herrn Prof. J. Gloede für sein Interesse an unseren Arbeiten, sowie Herrn Dr. B. Costisella, Herrn Dr. E. Gründemann und Herrn Dr. H. Mießner für die Aufnahme und Diskussion der NMR- und IR-Spektren.

## LITERATUR UND FUSSNOTEN

1. A. Bader und E. Lindner, *Coordination Chem. Rev.*, **108**, 27 (1991).
2. E. Lindner, H. A. Mayer und P. Wegner, *Chem. Ber.*, **119**, 2616 (1986); E. Lindner und B. Andres, *Chem. Ber.*, **121**, 829 (1988).
3. Chalil Abu-Gnim und Ibrahim Amer, *J. Molecular Catal.*, **85**, L275 (1993).
4. S. Gladiali, A. Dore und D. Fabbri, *Tetrahedron: Asymmetry*, **5**, 1143 (1994).

5. B. Demerseman, C. Renouard, R. Le Lagadec, M. Gonzalez, P. Crochet und P. H. Dixneuf, *J. Organometallic Chem.*, **471**, 229 (1994).
6. R. W. Wegman und A. G. Abatjoglou, PCT Int. Appl. WO 8600888 (1986), C.A. **105**, 174788.
7. W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 106 (1983).
8. Z. M. Michalska, *J. Mol. Catal.*, **19**, 345 (1983).
9. E. Lindner, A. Bader, H. Bräunling und R. Jira, *J. Mol. Catal.*, **57**, 291 (1990).
10. J. Freiberg, A. Weigt und H. Dilcher, *J. Prakt. Chem.*, **335**, 337 (1993).
11. K. A. O. Starzewski und J. Witte, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24**, 599 (1985).
12. A. Weigt, J. Freiberg und H. Dilcher, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **75**, 831 (1993).
13. Die Ergebnisse der Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften von Phosphonsäureester-Phosphan-Komplexen unterschiedlicher Struktur sind Gegenstand einer gesonderten Veröffentlichung.
14. H. Weichmann, B. Ochsler, I. Duchek und A. Tschach, *J. Organometallic Chem.*, **182**, 465 (1979).
15. P. Savignac und M.-P. Teulade, *J. Organometallic Chem.*, **323**, 135 (1987).
16. Die Umsetzung des Bromphosphans mit Et<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>P(O)(OiPr)<sub>2</sub> führte ebenfalls zu einem unübersichtlichen Produktgemisch.
17. Die analoge Reaktion von LiCH<sub>2</sub>P(O)(OiPr)<sub>2</sub> mit Diphenylphosphinsäurechlorid<sup>18</sup> verläuft hingegen glatt.
18. E. E. Abujaoude, S. Lietje, N. Collignon, M.-P. Teulade und P. Savignac, *Tetrahedron Letters*, **26**, 4435 (1985).
19. Die zu dieser Umsetzung alternative Reaktion von Chlor- oder Bromalkylphosphonsäureestern mit Lithiumdiphenylphosphid<sup>20</sup> ließen sich im Falle von Chlor- oder Brommethylphosphonsäure diisopropylester nicht realisieren.
20. K. Issleib, *Z. Chem.*, **2**, 163 (1962).
21. E. Lindner und B. Anders, *Chem. Ber.*, **120**, 761 (1987).
22. R. W. Wegman, A. G. Abatjoglou und A. M. Harrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**, 1891.
23. F. A. Cotton, R. D. Barnes und E. Bannister, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2199.
24. Chalil Abu-Gnim und Ibrahim Amer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 115.
25. S. Bischoff, A. Weigt, J. Freiberg, H. Miessner und B. Lücke, 9th Int. Symp. on Homogeneous Catalysis, Jerusalem, 21.-26.8.1994, abstracts p. 158.
26. G. Etemad-Mogadam und J. Seyden-Penne, *Tetrahedron*, **40**, 5153 (1984).
27. Das Rohprodukt von **4c** kristallisierte auch nach mehrwöchigem Stehen bei -20°C nicht. Erst nach Reinigung mittels Flashchromatographie (Kieselgel 60; 0,015–0,040 mm; Merck; Laufmittel: Aceton) wurde ein Öl erhalten, das nach mehrstündigem Stehen bei Raumtemperatur kristallisierte. Rohprodukt und kristallisiertes **4c** waren laut NMR-Spektren identisch.