

METALLORGANISCHE VERBINDUNGEN DES IRIDIUMS UND RHODIUMS

XXIX *. CO₂-TRANSFORMATIONEN AM TRISPHOSPHANRHODIUM(I)-KOMPLEX Rh(4-MeC₆H₄)[t-BuP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂] **

L. DAHLENBURG* und C. PRENGEL ***

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 17. Dezember 1985)

Summary

The arylrhodium(I) complex Rh(Ar)L (Ar = 4-MeC₆H₄, L = t-BuP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂; I), prepared from RhClL and tolyllithium, reacted with carbon dioxide to give Rh[OC(O)Ar]L (II) and Rh[OC(O)OC(O)](Ar)L (IV). In the presence of ethanol, the ethylcarbonate Rh[OC(O)OCH₂CH₃]L (III) was obtained. Reaction of I with CO₂/O₂ yielded the peroxocarbonato derivative Rh[OOC(O)O](Ar)L (V) which was characterized by X-ray diffraction. ¹³C and ³¹P NMR spectroscopy showed the C₂O₄ compound IV, dissolved in pyridine, to disintegrate to Rh[OC(O)O](Ar)L (IVa) and Rh(Ar)(Py)L (IVb). The CO₄ derivative V was found to interact with the same solvent to produce the carbonate IVa and pyridine-N-oxide.

Zusammenfassung

Der aus RhClL (L = t-BuP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂) und Tollyllithium dargestellte Arylrhodium(I)-Komplex Rh(Ar)L (I; Ar = 4-MeC₆H₄) reagierte mit Kohlendioxid zu Rh[OC(O)Ar]L (II) und Rh[OC(O)OC(O)](Ar)L (IV). In Gegenwart von Ethanol wurde das Ethylcarbonat Rh[OC(O)OCH₂CH₃]L (III) erhalten. Reaktion von I mit CO₂/O₂ ergab das durch Röntgenbeugung charakterisierte Peroxocarbonato-Derivat Rh[OOC(O)O](Ar)L (V). Durch ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass die C₂O₄-Verbindung IV in Pyridin zu Rh[OC(O)O](Ar)L (IVa) sowie zu Rh(Ar)(Py)L (IVb) zerfällt. Das CO₄-Derivat V reagierte mit dem gleichen Lösemittel zum Carbonat IVa, wobei Pyridin-N-Oxid gebildet wurde.

* XXVIII. Mitteilung: L. Dahlenburg und A. Yardimcioglu, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 149; gleichzeitig Teil XIX der Reihe "Oligophosphan-Liganden" (XVIII. Mitteilung: M. Antberg und L. Dahlenburg, *Acta Crystallogr.*, zur Veröffentlichung eingereicht).

** Herrn Professor Dr. Erwin Weiss zum 60. Geburtstag am 9. Juli 1986 gewidmet.

*** Gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, The Ohio State University, Columbus, Ohio 43210 (U.S.A.).

Einleitung

In einer vorausgegangenen Arbeit berichteten wir über den Peroxocarbonato-Komplex $\text{Rh}[\text{OOC}(\text{O})\text{O}](4\text{-MeC}_6\text{H}_4)[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$, der durch Druckreaktion zwischen $\text{Rh}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ und Kohlendioxid in Gegenwart von Sauerstoff erhalten wurde. Mit CO_2 allein entstand ein reversibles CO_2 -Addukt " $\text{Rh}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2] \cdot x\text{CO}_2$ ", welches aufgrund der bei Normaldruck spontan einsetzenden CO_2 -Entbindung nur IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch beschrieben werden konnte, analytisch hingegen nicht zu sichern war [1].

In Fortführung dieser Untersuchungen haben wir als Stützliganden für das Rhodiumatom nunmehr das partiell P-alkylierte Chelatphosphan $\text{t-BuP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ [2] gewählt, um mit dessen Hilfe dem Metall einen etwas basischeren Charakter aufzuprägen und es somit zu bewegen, die am Kohlenstoff nur schwach elektrophile CO_2 -Molekel in festerer Bindung zu koordinieren. Die nachfolgend beschriebenen $\text{Rh}^{\text{I}}/\text{CO}_2$ -Reaktionen wurden an dem aus $\text{RhCl}[\text{t-BuP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ [2] und *p*-Tolylolithium leicht erhältlichen Arylderivat $\text{Rh}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)[\text{t-BuP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ (" $\text{Rh}(\text{Ar})\text{L}$ ", I) vorgenommen, um Vergleichbarkeit der experimentellen Ergebnisse mit den früheren Befunden [1] zu gewährleisten.

Ergebnisse

Reproduzierbare Resultate wurden nur dann erhalten, wenn ein möglichst hohes Konzentrationsverhältnis $[\text{CO}_2]/[\text{Rh}]$ während der Reaktion sichergestellt war. Die Untersuchungen wurden daher entweder bei üblicher Temperatur unter CO_2 -Druck oder – bei Normaldruck – durch Sättigen trockenisgekühlter Lösungen des Komplexes I mit Kohlendioxid durchgeführt. Folgende CO_2 -Derivate liessen sich auf diese Weise in reiner Form isolieren: $\text{Rh}[\text{OC}(\text{O})\text{Ar}]\text{L}$ (II), $\text{Rh}[\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3]\text{L}$ (III) und $\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{Ar})\text{L}$ (IV).

Der orange 4-Methylbenzoato-Komplex II entstand durch Reaktion peinlichst getrockneter Chargen des Aryls I mit Kohlendioxid unter einem Druck von ca. 15 bar in Toluol. Die Verbindung konnte auf unabhängigem Wege auch durch Acidolyse von I mit *p*-Methylbenzoesäure dargestellt werden. Die übereinstimmenden charakteristischen IR- und NMR-Daten der nach beiden Methoden gewonnenen Präparate sind: IR (KBr); $\nu(\text{CO}_2)_{\text{max}}$ *, 1600vs und 1561s cm^{-1} . ^1H -NMR (Pyridin- d_5); δ 2.21 (s; 3H, Toly- CH_3). ^{13}C -NMR (C_6D_6); δ 171.9 (s; Carboxylat-C). ^{31}P -NMR (C_6D_6); AB_2X -Signal mit $\delta(\text{A})$ 38.7, $\delta(\text{B})$ 13.8 und $J(\text{AB})$ 50, $J(\text{AX})$ 153, $J(\text{BX})$ 146 Hz**.

Das gleichfalls orange Ethylcarbonat III bildete sich, wenn die Tolyverbindung I alkoholfleucht*** mit CO_2 unter Druck zur Reaktion gebracht wurde. III ist analytisch sowie durch folgende spektroskopische Daten belegt: IR (KBr);

* " $\nu(\text{CO}_2)_{\text{max}}$ " steht für die nicht im Fingerabdruck-Bereich der Spektren gelegenen sehr intensiven Absorptionsbanden um 1600 cm^{-1} .

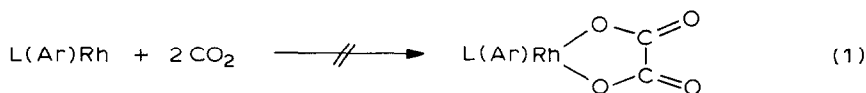
** In der Arbeit wird durchgehend folgende Zuordnung getroffen: A-Kern, t-Bu P; B-Kerne, PPh_2 ; X-Kern, ^{103}Rh .

*** Das bei der Isolierung von I benutzte Fällungsmittel Ethanol wird vom Komplex hartnäckig festgehalten.

$\nu(\text{CO}_2)_{\text{max}}$, 1635 vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Pyridin- d_5); δ 1.09 (t, $J(\text{HH})$ 7.3 Hz; 3H, CH_2CH_3), 3.28 (q; 2H, CH_2CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (Pyridin- d_5); δ 17.2 (s; CH_2CH_3), 59.5 (s; OCH_2), 157.8 (s; Carbonat-C). $^{31}\text{P-NMR}$ (Pyridin- d_5); $AB_2\text{X}$ -Signal mit $\delta(\text{A})$ 26.0, $\delta(\text{B})$ 13.1 und $J(\text{AB})$ 49, $J(\text{AX})$ 139, $J(\text{BX})$ 136 Hz.

Das hellgelbe C_2O_4 -Derivat IV wurde isoliert, wenn Kohlendioxid in eine auf ca. -80°C gekühlte Lösung von I in Toluol geleitet wurde. Es entstand neben dem 4-Methylbenzoato-Komplex II auch bei der im Autoklaven durchgeführten Druckreaktion und konnte von letzterem aufgrund seiner in allen gängigen Solvenzien ausser Pyridin geringen Löslichkeit getrennt werden. Diese Schwerlöslichkeit von IV sowie die ausgeprägte Labilität der Verbindung in Pyridinlösung erschwerten die Charakterisierung erheblich.

Aufgrund des Schwingungsspektrums (Nujol; $\nu(\text{CO}_2)_{\text{max}}$, 1655 vs, br cm^{-1}) ist ein prinzipiell denkbarer Oxalatokomplex auszuschliessen. Dieser hätte ähnlich wie die von Gillard eingehend untersuchten Oxalatorhodium(III)-Verbindungen $\text{RhX}[\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{O}]\text{Py}_3$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) [3–5] zwei voneinander deutlich getrennte sehr starke Absorptionen zwischen 1600 und 1700 cm^{-1} hervorrufen sollen.



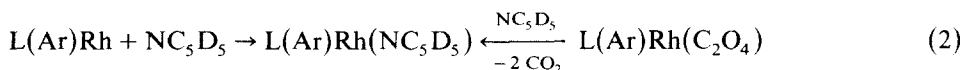
Auch ist die Gegenwart eines thermisch vermutlich beständigen Oxalatorhodium(III)-Fragments im Komplex nur schwer mit den spontanen Folgereaktionen von IV in Einklang zu bringen, welche NMR-spektroskopisch an Lösungen der Verbindung in Pyridin zu beobachten waren.

Das ^{13}C -Spektrum einer $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ -Lösung des fraglichen C_2O_4 -Derivats zeigte nämlich sowohl die beim Auflösen erfolgte Bildung des Carbonatorhodium(III)-Komplexes $\text{Rh}[\text{OC}(\text{O})\text{O}](\text{Ar})\text{L}$ (IVa) als auch die parallel dazu ablaufende Freisetzung von CO_2 an. Das Carbonato-Folgeprodukt gab sich dabei an einem Dublett bei δ 165.5 ($J(\text{RhC})$ 5 Hz) zu erkennen, denn Lage und Aufspaltung dieses Signals sind praktisch identisch mit den $^{13}\text{CO}_3$ -Parametern des verwandten (und strukturanalytisch belegten) Komplexes $\text{Rh}[\text{OC}(\text{O})\text{O}]\text{Cl}[\text{t-BuP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]$ ($\delta(\text{CO}_3)$ 166.5, $J(\text{RhC})$ 4 Hz [6]). Das in Lösung aus dem C_2O_4 -Derivat entbundene Kohlendioxid wurde anhand einer Resonanz bei δ 125.2 identifiziert, welche auch an einer mit CO_2 begasten Probe des reinen Lösemittels auftrat. Die bei der CO_2 -Abgabe aus IV hervorgehende Verbindung konnte $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch zwar nicht erfasst werden, war aber im ^{31}P -Spektrum einer Pyridin- d_5 -Lösung des Komplexes sicher auszumachen.

Die Phosphorresonanz wies reproduzierbar drei $AB_2\text{X}$ -Signale auf. Von diesen waren die von der Intensität her bei weitem überwiegenden und untereinander in etwa entsprechenden Teilspektren "1" und "2" durch nachstehende Parameter gekennzeichnet: Spinsystem "1"; $\delta(\text{A})$ -10.0 , $\delta(\text{B})$ 26.7 und $J(\text{AB})$ 26, $J(\text{AX})$ 67, $J(\text{BX})$ 144 Hz. Spinsystem "2"; $\delta(\text{A})$ 8.2, $\delta(\text{B})$ 3.2 und $J(\text{AB})$ 35, $J(\text{AX})$ 99, $J(\text{BX})$ 102 Hz. Das mit nur etwa 15% der Gesamtintensität am Spektrum beteiligte dritte $AB_2\text{X}$ -Multipllett "3" lieferte folgenden Daten: $\delta(\text{A})$ 14.8, $\delta(\text{B})$ 3.3 und $J(\text{AB})$ 35, $J(\text{AX})$ 110, $J(\text{BX})$ 100 Hz.

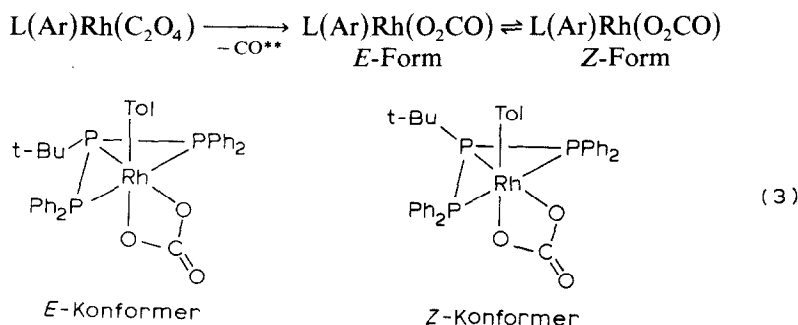
Die Signalgruppen des Systems "1" wurden auch an gealterten Pyridin- d_5 -Lösungen des Ausgangskomplexes I beobachtet. Sie werden daher mit einem aus IV

unter CO_2 -Eliminierung (s.o) entstandenen Addukt $\text{Rh}(\text{Ar})(\text{NC}_5\text{D}_5)\text{L}$ (IVb) in Verbindung gebracht:

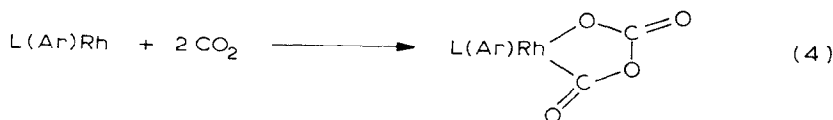


Für die in Lösung erfolgende Bildung des pentakoordinierten Komplexes IVb spricht ferner die mit 67 Hz recht geringe Kopplung zwischen Zentralmetall und *t*-Butyl-Phosphor, da eine ähnlich kleine Kopplungskonstante $J(\text{RhP})$ auch für das axiale P-Atom der vergleichbaren trigonal-bipyramidalen Verbindung $\text{Rh}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})[\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]$ gefunden wurde [7].

Die Spinsysteme "2" und "3" werden wegen ihrer mit Ausnahme der jeweiligen Verschiebung $\delta(\text{A})$ sehr ähnlichen ^{31}P -Parameter zwei "*cis-t-Bu-PRh-Tolyl*" - *E, Z*-Konformeren des ^{13}C -NMR-spektroskopisch zu fordernden Carbonato-Folgeproduktes IVa zugewiesen *:



Aufgrund seiner sowohl unter CO_3 -Bildung als auch unter CO_2 -Verlust verlaufenden Zerfallsreaktionen formulieren wir IV in Analogie zu *mer-IrCl*[$\text{OC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})$](PMe_3)₃, welches sich oberhalb 150°C in vergleichbarer Weise umwandelt [9], als Komplex mit C-O-verknüpftem C_2O_4 -Liganden:



Eine solche C-O-Verknüpfung vermag das Kohlendioxid in der Koordinationssphäre des Arylkomplexes I nicht nur mit sich selbst einzugehen, denn auch die Reaktion zwischen I und Kohlendioxid in Gegenwart von Sauerstoff verläuft auf

* Wir danken Herrn Professor D.W. Meek (Ohio State University) für die hilfreiche Diskussion solcher Konformergleichgewichte. Der mit IVa strukturverwandten Dihydrido-iridiumkomplex *mer,cis-IrH₂Cl*[$\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2$] zeigt ebenfalls eine derartig spektroskopisch in Erscheinung tretende "*cis-E, Z*"-Isomerie [8].

** Spektroskopisch nicht nachgewiesen.

dem Wege einer direkten C–O-Kupplung und ergibt das Peroxocarbonat $\text{Rh}[\text{OOC}(\text{O})\text{O}](\text{Ar})\text{L}$ (V):



Verbindung V ($\nu(\text{CO}_2)_{\text{max}}$, 1650vs , br cm^{-1}) wurde durch eine Strukturanalyse gesichert. Diese wurde an einem der gelben Kristalle (ungefähre Abmessungen $0.3 \times 0.2 \times 0.1$ mm) durchgeführt, welche sich unter einem CO_2 -Druck von ca. 40 bar bei Anwesenheit von Sauerstoff aus einer Lösung von I in Toluol abschieden.

Kristalldaten. monoklin $C2/c$; a 3411(1), b 1497.1(6), c 1685.5(6) pm, β $100.83(3)^\circ$; V 8455×10^6 pm³; Z 8; M 812.67 ($\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{P}_3\text{Rh}$); D 1.277 g cm⁻³

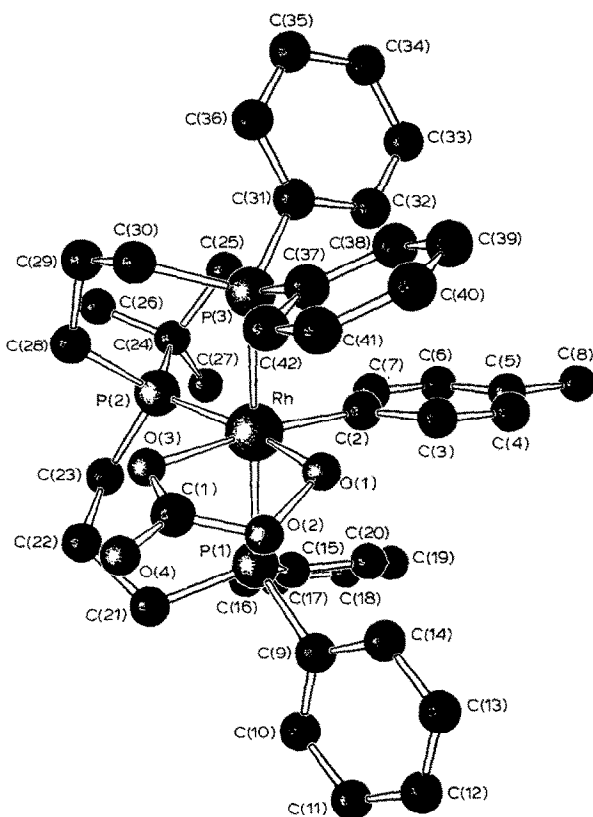
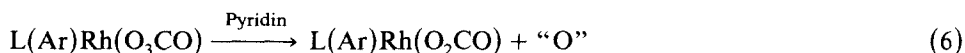


Fig. 1. Molekülsicht des Peroxocarbonats V. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): P(1)–Rh 238.0(7), P(2)–Rh 235.0(7), P(3)–Rh 239.7(7), O(1)–Rh 205(1), O(3)–Rh 218(2), C(2)–Rh 204(2), O(1)–O(2) 149(2), O(2)–C(1) 135(3), O(3)–C(1) 128(3), O(4)–C(1) 127(3); P(2)–Rh–P(1) 90.9(3), P(3)–Rh–P(1) 176.0(3), P(3)–Rh–P(2) 91.2(2), O(1)–Rh–P(1) 92.1(5), O(1)–Rh–P(2) 164.9(5), O(1)–Rh–P(3) 85.0(5), O(3)–Rh–P(1) 90.6(5), O(3)–Rh–P(2) 88.3(5), O(3)–Rh–P(3) 86.1(5), O(3)–Rh–O(1) 76.9(6), C(2)–Rh–P(1) 89.0(6), C(2)–Rh–P(2) 104.3(6), C(2)–Rh–P(3) 93.8(6), C(2)–Rh–O(1) 90.6(8), C(2)–Rh–O(3) 167.5(8), Rh–O(1)–O(2) 110(1), O(1)–O(2)–C(1) 113(2), O(2)–C(1)–O(3) 121(2), C(1)–O(3)–Rh 112(2).

(diffraktometrisch bei 20°C mit Mo- K_α -Strahlung, λ 71.069 pm). *Datensammlung*: Vierkreisdiffraktometer; graphit-monochromatisierte Mo- K_α -Strahlung; $\theta/2\theta$ -Abtastung; 9195 Reflexe gesammelt ($\pm h, k, l$; $3^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$), 4825 systematisch abwesend (h, k, l mit $h + k \neq 2n$ sowie $h, 0, l$ mit $h \neq 2n$ und $l \neq 2n$), verbleibende Intensitäten gemittelt zu 3956 unabhängigen Strukturfaktoren (keine Absorptionskorrektur, μ 0.48 mm⁻¹); Strukturrechnungen mit 2142 signifikanten Daten ($|F_o| > 4\sigma |F_o|$). *Lösung und Verfeinerung der Struktur*: Patterson-, Differenz-Fourier- und Vollmatrix-LSQ-Verfahren (SHELX [10]); 174 verfeinerte Parameter (Rh und P anisotrop, C und O isotrop, Phenylringe als starre Gruppen (C–C 139.5 pm), H-Atome in idealisierten Lagen (C–H 96 pm) mit gemeinsamem Temperaturfaktor U 0.08); R 0.093, R_w 0.115 (Einheitsgewichte). *Ergebnisse*: in graphischer Darstellung (SCHAKAL [11]) in Fig. 1; tabellarisch als vollständiger Datensatz (F_o/F_c -Werte, Lageparameter, Temperaturfaktoren, berechnete H-Koordinaten) hinterlegt beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2; Anforderung unter Angabe der Registriernummer CSD 51712, der Autoren und des Zeitschriftenzitats.

V liegt ebenso wie der verwandte Komplex $\overline{\text{Rh}[\text{OOC}(\text{O})\text{O}](4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{-[PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]}$ [1] im Kristall als “*cis-Z*-Konformer” vor, d.h. der *t*-Butylsubstituent des *cis-t-Bu-PRh-Tol*-Fragments ist dem Tollyliganden zugewandt. Unter dem sterischen Druck zwischen beiden Resten weitet sich der entsprechende *cis*-Bindungswinkel P–Rh–C auf etwa 104° auf. Die Sperrigkeit der *t*-Butylgruppe führt auch dazu, dass die Metall–Phosphan-Bindungen von V (Rh–PPh₂ 238.0(7) und 239.7(7), Rh–PBU^t 235.0(7) pm) gegenüber denen des vom perphenylierten Trisphosphan gestützten Peroxocarbonats (Rh–PPh₂ 234.8(4) und 236.9(4), Rh–PPh 228.9(3) pm) gedehnt sind. Die Strukturparameter des Peroxocarbonatorings von V erscheinen aufgrund ihrer recht hohen Standardabweichungen weniger verlässlich als die des früher beschriebenen Rh(O₃CO)-Derivats.

Auch V ist nur unter Reaktion in Pyridin in Lösung zu bringen. Das ¹³C-NMR-Spektrum der C₅D₅N-Lösung der Verbindung zeigt im Tieffeld-Bereich das gleiche Signal wie das des C₂O₄-Komplexes IV (δ 165.5; d, J 5 Hz). Folgerichtig lässt auch die ³¹P-Resonanz die vorstehend mit “2” und “3” bezeichneten AB₂X-Signale im oben angegebenen Intensitätsverhältnis erkennen, welche den “*cis-E,Z*”-Konformeren des Carbonats IVa zugeordnet wurden. Bei Richtigkeit dieser Zuordnung muss also das Peroxocarbonat in Lösung spontan gemäss



zerfallen. Diese Zerfallsreaktion konnte durch Identifizierung des O-Akzeptors erhärtet werden. Es handelt sich dabei um das Lösemittel selbst, welches den Sauerstoff unter Bildung von Pyridin-*N*-Oxid übernimmt. Zum C₅H₅NO-Nachweis wurde eine kleine Menge des Komplexes mit wenigen Tropfen Pyridin kräftig geschüttelt. Die dabei gebildete Lösung wurde nach Verdünnen mit C₆D₆ und Filtrieren ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht. Das Spektrum ergab zwei aus dem üblichen Aromatbereich deutlich hochfrequent abgesetzte Signale bei δ 150.1 (Pyridin, *ortho*-C) und δ 138.4 (Pyridin-*N*-oxid, *ortho*-C). Die Zuordnung der C₅H₅NO-Resonanz folgte sowohl aus Literaturdaten [12] als auch aus der Intensitätszunahme des fraglichen Signals auf Zusatz authentischen Materials zur Lösung.

Diskussion

Die bei der Bildung des 4-Methylbenzoatokomplexes II ablaufende CO_2 -Insertion in die Metall-Kohlenstoff-Bindung des Aryls I ist für Übergangsmetallkomplexe nicht unbekannt und wurde z.B. auch für $\text{Rh}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5](\text{PPh}_3)_3$ beschrieben [13].

Formal kann auch die zum Ethylcarbonat III führende Reaktion als Einschub von CO_2 in die Rh-O-Bindung eines durch Alkohololyse von I vorgebildeten Ethanolato-Komplexes $\text{Rh}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\text{L}$ betrachtet werden. Einer solchen Spezies kann nun aber insofern kaum Realität zukommen, als die eingesetzte Arylverbindung in Abwesenheit von Kohlendioxid gegen Ethanol nicht empfindlich ist. I wird ja, wie bereits erwähnt, im Verlauf seiner Darstellung durch Zugabe eines grossen Überschusses an EtOH zur etherischen Lösung des Komplexes isoliert! Wir halten es daher für wahrscheinlicher, dass der Bildung von II eine Kohlensäuremonoethylester-Stufe vorgeschaltet ist:



Ein solcher Reaktionsweg entspräche dem von Chisholm und Cotton für die Carboxylierung von Hexakis(alkoxy)dimolybdän-Verbindungen vorgeschlagenen Verlauf [14]. Die Reaktion kann weiterhin verglichen werden mit der Bildung des Iridiumcyanoacetato-Kations $[\text{IrH}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CN})(\text{PMe}_3)_4]^+$ aus $\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4^+/\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{CN}$, denn letztere beinhaltet ebenfalls keinen CO_2 -Insertionsschritt in die Ir-C-Bindung von $[\text{IrH}(\text{CH}_2\text{CN})(\text{PMe}_3)_4]^+$, sondern läuft vermutlich als oxidative Addition primär entstandener Cyanessigsäure an das Zentralmetall ab [15].

Der C_2O_4 -Komplex IV ist nicht allein dem Iridiumderivat $\text{IrCl}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{PMe}_3)_3$ [9] gegenüberzustellen. Auch die Rhodiumchemie kennt vergleichbare Verbindungen, etwa den zum RhOCOC -Metallaheterocyclus RhSCSC -analogen Fünfring-Komplex $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{Me}_3\text{P})\text{Rh}[\text{SC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})]$ [16].

Der bei der Umwandlung des Peroxocarbonats V in den Carbonatokomplex IVa beobachtete $\text{MOOC}(\text{O})\text{O} \rightarrow \text{MOC}(\text{O})\text{O}$ -Abbau hat ebenfalls ein in der Literatur dokumentiertes Analogon: auch $\text{Pt}(\text{O}_3\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ geht in Lösung – z.B. beim Umkristallisieren in Gegenwart freien Triphenylphosphans, dem offensichtlich die Rolle des O-Akzeptors zukommt – spontan in $\text{Pt}(\text{O}_2\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ über [17]. Vor dem Hintergrund der in Pyridin leicht ablaufenden Peroxocarbonato-/Carbonatorhodium(III)-Umwandlung erscheint es angebracht, die früher für $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ -Lösungen von $\text{Rh}(\text{O}_3\text{CO})(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ mitgeteilten ^{31}P -NMR-Daten [1] gleichfalls eher auf eine entsprechende $\text{Rh}(\text{O}_2\text{CO})$ -Spezies denn auf ein noch intaktes $\text{Rh}(\text{O}_3\text{CO})$ -Derivat zurückzuführen.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Inertgas in getrockneten und luftfreien Solvenzien durchgeführt. Bei den Umsetzungen mit Kohlendioxid wurde "Test-Kohlensäure" der Firma Linde (99.995% CO_2 , max. 0.001% O_2) verwendet. Die Druckreaktionen wurden in einem 250 ml - Stahlautoklaven mit Glaseinsatz vorgenommen, welcher vor Beschickung unter Vakuum gründlich ausgeheizt worden war. Nach Schliessen und vor Öffnen des Druckgefässes wurden Proben des Autoklavengases gezogen und gaschromatographisch auf etwa eingeschleppte O_2 -Verunreinigungen un-

tersucht.

IR-Spektren: Perkin–Elmer 325. 80.13 MHz ^1H -NMR-Spektren (TMS ext.): Bruker WP 80. 90.56 MHz ^{13}C -NMR-Spektren (Lösemittelsignal bezogen auf $\delta(\text{TMS})$ 0.0 als interne Referenz) und 145.79 MHz ^{31}P -NMR-Spektren (H_3PO_4 ext., hochfrequente Verschiebungen mit positivem Vorzeichen): Bruker AM 360. Strukturanalyse: Syntex P2₁. Gaschromatogramme: Hewlett-Packard HP 5722 A mit Integrator HP 3380 A.

Rh(4-MeC₆H₄)[t-BuP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂] (I)

1.24 g (1.82 mmol) $\text{RhCl}[\text{t-BuP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ [2] wurden in 80 ml Ether suspendiert und mit 292 mg (2.98 mmol) *p*-Tolylolithium versetzt. Die nach kurzem Rühren gebildete orangebraune Reaktionslösung wurde nach Filtrieren und Einengen auf etwa 20 ml mit 15 ml Ethanol versetzt. Hierbei fiel I als feinpulvriger gelber Niederschlag, der abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Das dem Niederschlag hartnäckig anhaftende Fällungsmittel liess sich nur durch extensives Abpumpen im Hg-Diffusionsvakuum entfernen. Ausb.: 0.97 g (72%). ^1H -NMR (C_6D_6); δ 2.10 (s; 3H, Tolyl-CH₃), 1.12 (d, $J(\text{PH})$ 11.9 Hz; 9H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$). ^{31}P -NMR (C_6D_6); AB_2X -Signal mit $\delta(\text{A})$ 21.3, $\delta(\text{B})$ 15.7 und $J(\text{AB})$ 44, $J(\text{AX})$ 107, $J(\text{BX})$ 167 Hz. Gef.: C, 66.6; H, 6.6. $\text{C}_{41}\text{H}_{48}\text{P}_3\text{Rh}$ (736.67) ber.: C, 66.85; H, 6.57%.

Rh[OC(O)C₆H₄Me-4][t-BuP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂] (II) sowie $\overline{\text{Rh}}[\text{OC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})](4\text{-MeC}_6\text{H}_4)[\text{t-BuP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ (IV)

Prozedur A. 1.27 g (1.72 mmol) I in 30 ml Toluol wurden unter 15 bar CO_2 (O_2 -Gehalt (gaschromatographisch) $\ll$ 0.1 mmol) vier Tage stehengelassen. Die sich dabei abscheidenden gelben Kristalle des C_2O_4 -Komplexes IV (570 mg, 40%) wurden durch Filtration gesammelt, mit Toluol und Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das orange Filtrat wurde mit einigen ml Hexan versetzt, wobei das Methylbenzoat II als oranges Pulver ausfiel, welches mit Hexan gewaschen und dann unter Vakuum getrocknet wurde. Ausb.: 606 mg (45%).

Das zu Vergleichszwecken aus I und 4-MeC₆H₄COOH im Molverhältnis 1/1 entspr. [18] hergestellte Präparat des Komplexes II wurde in einer Ausbeute von ca. 30% isoliert.

Prozedur B. 518 mg (0.70 mmol) I wurden in 40 ml Toluol gelöst. Die orange Lösung wurde mit Trockeneis/Ethanol gekühlt und für eine Dauer von 6 h mit einem leichten CO_2 -Strom begast. Nach etwa 4 h begann sich IV als gelber Niederschlag abzuscheiden. Zur Isolierung des Produkts wurde das Toluol bis auf ein Restvolumen von ca. 20 ml abgezogen und weiteres IV mit einigen ml Hexan gefällt. Nach 48 h bei -80°C unter CO_2 -Atmosphäre wurde filtriert und wie üblich mit Hexan gewaschen sowie im Vakuum getrocknet: 300 mg (52%).

Analyse II; Gef.: C, 64.3; H, 6.1; $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{P}_3\text{Rh}$ (780.68) ber.: C, 64.62; H, 6.20%. IV; gef.: C, 62.4; H, 6.2; O, 7.5; P, 10.9; $\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{P}_3\text{Rh}$ (824.69) ber.: C, 62.63; H, 5.87; O, 7.76; P, 11.27%.

Rh[OC(O)OCH₂CH₃][t-BuP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂] (III)

0.42 g (0.57 mmol) I wurden alkoholflecht in 30 ml Toluol gelöst. Nach Aufpressen von 15 bar CO_2 (O_2 -Gehalt der Autoklavenfüllung nach Gaschromatogramm deutlich unter 0.1 mmol) liess man für vier Wochen stehen und isolierte

dann das orange Ethylcarbonat III durch Fällen mit Hexan in einer Ausbeute von 304 mg (73%). Gef.: C, 60.6; H, 6.5; O, 7.0; P, 12.1. $C_{37}H_{46}O_3P_3Rh$ (734.60) ber.: C, 60.50; H, 6.31; O, 6.53; P, 12.65%.

$Rh[OOC(O)O](4-MeC_6H_4)[t-BuP(CH_2CH_2CH_2PPh_2)_2]$ (V)

1.00 g (1.36 mmol) I in 30 ml Toluol wurden eine Woche unter einem CO_2 -Druck von 40 bar (O_2 -Gehalt des Autoklavengases nach Gaschromatogramm 1.3–1.5 mmol) stehengelassen. Dabei schieden sich 786 mg (71%) V als gelbe Kristalle ab, welche mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Gef.: C, 62.6; H, 6.3; O, 7.6. $C_{42}H_{48}O_4P_3Rh$ (812.67) ber.: C, 62.08; H, 5.95; O, 7.87%.

Versuche, die in den Pyridinlosungen von IV bzw. V NMR-spektroskopisch identifizierten Komplexe $Rh(Ar)(Py)L$ (IVb) und $Rh(O_2CO)(Ar)L$ (IVa) in reiner Form aus diesen Lösungen zu isolieren, verliefen negativ.

Dank

Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Firma Degussa unterstützt. Herrn Dipl.-Chem. N. Höck danken wir für die Sammlung der Diffraktometerdaten, Herrn K. Wosegien gilt unser Dank für die Assistenz bei den Autoklavenversuchen.

Literatur

- 1 L. Dahlenburg und C. Pregel, *Organometallics*, 3 (1984) 934.
- 2 M. Antberg, L. Dahlenburg, N. Höck und C. Pregel, *Phosphorus and Sulfur*, im Druck.
- 3 R.D. Gillard, J.A. Osborn und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1951.
- 4 R.D. Gillard, E.D. McKenzie und M.D. Ross, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 1429.
- 5 A.W. Addison, R.D. Gillard, P.S. Sheridan und L.R.H. Tipping, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 709.
- 6 C. Pregel, Dissertation, Universität Hamburg, 1985.
- 7 L. Dahlenburg und F. Mirzaei, *Inorg. Chim. Acta*, 97 (1985) L1.
- 8 D.W. Meek, persönliche Mitteilung an C. Pregel.
- 9 T. Herskovitz und L.J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1615.
- 10 SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination (G. Sheldrick, Cambridge, England, 1976).
- 11 SCHAKAL, ein FORTRAN-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen (E. Keller, Freiburg, B.R.D., 1981).
- 12 R.J. Cushley, D. Naugler und C. Ortiz, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 3419.
- 13 I.S. Kolomnikov, A.O. Gusev, T.S. Belopotapova, M.Kh. Grigoryan, T.V. Lysyak, Yu.T. Struchkov und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, 69 (1974) C10.
- 14 M.H. Chisholm, F.A. Cotton, M.W. Extine und W.W. Reichert, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1727.
- 15 A.D. English und T. Herskovitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1648.
- 16 H. Werner, O. Kolb, R. Feser und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 283.
- 17 P.J. Hayward, D.M. Blake, G. Wilkinson und C.J. Nyman, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5874.
- 18 E. Arpac, F. Mirzaei, A. Yardimcioglu und L. Dahlenburg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 519 (1984) 148.