

Metallkomplekxkatalysatoren mit Phosphonsäureester-Phosphan-Liganden. I.

Carbonylierung von Methanol mit Phosphonsäureester-Phosphan-Rhodiumkomplexen in der Flüssigphase

Jürgen Freiberg und Axel Weigt

Berlin, Gesellschaft zur Förderung der Umwelttherapie e.V.

Herbert Dilcher

Berlin, Zentrum für Heterogene Katalyse

Eingegangen am 25. Mai bzw. 19. Oktober 1992

Metal Complex Catalysts with Phosphonic Ester Phosphine Ligands. I. Carbonylation of Methanol by Phosphonic Ester Phosphine Rhodium Complexes

Abstract. The treatment of technically available 2-(chloroethyl)phosphonic acid dimethylester (**1**) with diphenylphosphine and potassium-tert.-butylate affords 2-(diphenylphosphino)ethylphosphonic acid dimethylester (**2a**) in a simple way. **2a** can be used as a hemilabile complex ligand (by phosphine and phosphoryl group.) Rhodium complexes of the type

$(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2\text{RhL}_3$ (**3**) were obtained from **2a** and exhibit excellent catalytic properties in the liquid-phase carbonylation of methanol to acetic acid. Studies on other chelate-ligands did not confirm the exceptional increase of the activity by bisphosphine-monooxyd-ligands and the inhibition of the title reaction by bisphosphine-ligands already published.

Einleitung

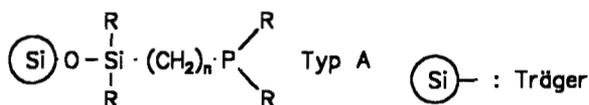
Bei Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen spielt der Koordinationswechsel am Zentralatom, wie er z. B. bei oxidativen Additions- und reaktiven Eliminierungsschritten auftritt, eine die Selektivität und Aktivität stark beeinflussende Rolle. Liganden, die diesen Wechsel in der Koordinationssphäre begünstigen, sollten auch die katalytische Reaktion beeinflussen. In der Katalyse übernehmen häufig sauerstoffhaltige Lösungsmittel, wie Ether oder Ketone als schwache Donatoren, die Rolle von labilen Liganden. Daneben werden zur Steigerung der Selektivität und Aktivität tertiäre Phosphane als starke Donatoren verwendet. Mehrfunktionelle Liganden, die sowohl Phosphor- als auch Sauerstoff-Donorliganden enthalten, sind daher von großem Interesse für die Entwicklung neuartiger leistungsfähiger Katalysatoren. Liganden mit Ether- und Phosphangruppen in einem Molekül (Ether-Phosphane) wurden insbesondere von Lindner

[1] intensiv untersucht und in homogenkatalysierten Reaktionen eingesetzt. Aufgrund der „hemilabilen“ [2] Bindungsverhältnisse der Ether-Phosphan-Komplexe, in denen der Chelatring fest über den Phosphor und locker über den Sauerstoff an das Metall gebunden ist und somit „nach Bedarf auf- und zuklappen kann“ [3], wurde ein selektivitäts- und aktivitätssteigernder Effekt bei der Carbonylierung und Hydrocarbonylierung von Methanol zu Essigsäure [4, 5] bzw. Acetaldehyd [5, 6], Ethanol [7] oder Ethylendiacetat [8] beobachtet. darüber hinaus wurden Ether-Phosphane erfolgreich bei der Hydrosilylierung [10], der Hydroformylierung [11] und bei stereoselektiven Hydrierungen [12] eingesetzt.

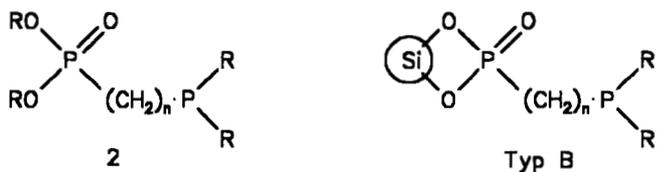
Weitere O,P-Liganden, aus denen Übergangsmetallkomplexe dargestellt wurden, sind β -Ketophosphane [13], Phosphan-Enolate [9, 14], α -Ketoylide [15], Phosphan-Carboxylate [16], Phosphan-Alkohole [17] und -Phenole [18], Bisphosphanmonoxide [19], Phosphansulphide [20]. Ein umfassender Überblick zu den

O,P-Liganden und deren Einsatz in der Katalyse wurde in [1] gegeben.

Wir suchten für unsere geplanten Untersuchungen einen hemilabilen O,P-Liganden, der darüber hinaus die prinzipielle Möglichkeit für eine direkte Fixierung am Träger bietet. Von verschiedenen Autoren [21] wurde der Einsatz siloxangruppenenthaltender Komplexliganden als „Haftvermittler“ zur Fixierung (Typ A) oder als Monomer zur Vernetzung zu bulk-Katalysatoren [22] beschrieben. Ihre Synthese ist jedoch in der Regel sehr aufwendig.



In den Phosphonsäureester-Phosphanen (**2**) fanden wir eine Verbindungsklasse, die einerseits durch den Sauerstoff der Phosphorylgruppe und den Phosphor der Phosphanogruppe hemilabile Bindungsverhältnisse in Komplexen erwarten läßt und die andererseits mit den Phosphonsäureestergruppen über Möglichkeiten für eine chemische Fixierung (Alkoholabspaltung) an hydroxylgruppenhaltigen Trägern verfügen (Typ B) [23].



Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese der bisher schwer zugänglichen Phosphonsäureester-Phosphan-Liganden **2** und davon abgeleiteter Rhodiumkomplexe sowie die Untersuchung deren katalytischer Eigenschaften bei der Methanolcarbonylierung im Vergleich zu in der Literatur beschriebenen Katalysatoren. Von besonderem Interesse war die Frage, wie die katalytischen Eigenschaften der Komplexe von den Phosphonsäureestergruppen beeinflusst werden.

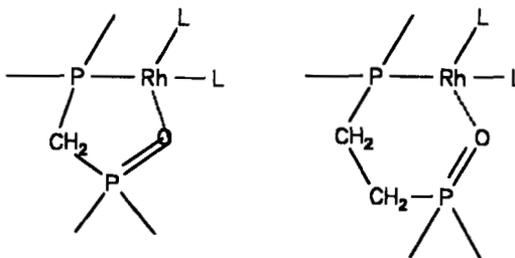
Ergebnisse und Diskussion

Synthese von Phosphonsäureester-Phosphan Rhodiumkomplexen

Tertiäre Phosphane, die als zweite Funktion eine Phosphorylgruppe enthalten, wurden bisher nur wenig beschrieben. Neben den oben erwähnten Bisphosphanmonoxiden sind auch einige Vertreter von Phosphonsäureester-Phosphanen bekannt. Die Phosphon-

säureester-Phosphate (**2**) lassen in Analogie zu den Bisphosphanmonoxiden die Bildung von Chelatstrukturen in Komplexen erwarten.

Besonders interessant für den Einsatz als Liganden in der Katalyse sind Vertreter von **2** mit einer CH₂- (n = 1) oder einer CH₂CH₂-Brücke (n = 2) zwischen den beiden Phosphoratomen, die zur Ausbildung eines 5- bzw. 6-gliedrigen Chelatringes befähigt sein sollten.



Die Methylene Verbindung **2** (n = 1) wurde bisher noch nicht in reiner Form isoliert. Sie wurde als instabil beschrieben [24] und aus dem entsprechenden Tributylzinnmethylphosphonsäureester dargestellt. Der 2-(Diphenylphosphano)ethylphosphonsäurediethylester (**2b**) (n = 2) wurde ebenfalls nicht in reiner Form erhalten, sondern zum entsprechenden Bisphosphan hydriert [25]. Die Autoren erhielten **2b** durch basenkatalysierte Addition von Diphenylphosphan an Vinylphosphonsäurediethylester (**4b**) als Rohprodukt, das mit Lithiumaluminiumhydrid zum entsprechenden Bisphosphan mit einer Gesamtausbeute von nur 21 % (bezogen auf **4b**) hydriert wurde.

Die Addition von Phosphanen an den leicht zugänglichen Allylphosphonsäurediethylester zum Propylen-Phosphonsäureester-Phosphan (n = 3) wurde in hoher Ausbeute durch vierundzwanzigstündige Bestrahlung mit UV-Licht erreicht [26].

Wir gingen bei der Synthese des Komplexliganden **2a** (n = 2, im folgenden als pepe abgekürzt) von handelsüblicher 2-Chlor-ethylphosphonsäure (Wirkstoff Ethephon) aus, die sich mit Diazomethan quantitativ zum 2-Chlor-ethylphosphonsäuredimethylester (**1**) methylieren läßt. Durch gleichzeitige Umsetzung von **1** mit Diphenylphosphan und Kalium-tert.-butylat konnten wir den gewünschten Komplexliganden **2a** in 65 % Ausbeute darstellen.



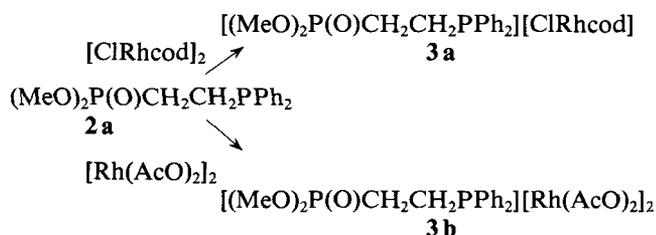
Für die Bildung von **2a** sollte man in Gegenwart einer Base einen Additions-Eliminierungs-Reaktionsverlauf mit intermediärer Bildung des Vinylphosphonates **4a** [35] erwarten.



Erstaunlicherweise führt die zum Vergleich nach [25] durchgeführte Umsetzung von **4a** mit Diphenyl-

phosphan und einer katalytischen Menge Kaliumtert.-butylat nur in sehr geringer Ausbeute zu **2a**. Die Bildung von **2a** aus intermediär entstandenem Kaliumdiphenylphosphid und **1** ist unwahrscheinlich, da bei der zur Kontrolle durchgeführten direkten Umsetzung von **1** mit Kalium- oder Lithiumphosphid (in Analogie zu [27]) ein Substanzgemisch mit sehr geringem Anteil an **2a** entstand.

Aus **2a** und $[\text{ClRhcod}]_2$ bzw. $[\text{Rh}(\text{AcO})_2]_2$ wurden die kristallinen Komplexe **3a** und **3b** erhalten.



Die Struktur des Liganden **2a** wurde mittels NMR-Spektren eindeutig nachgewiesen. Man findet im ^{31}P -NMR-Spektrum für die Phosphorylgruppe ein Dublett mit $\delta = 34,5$ ppm und für die Phosphanogruppe ein Dublett mit $\delta = -12,1$ ppm. Die Kopplungskonstante beträgt 62 Hz (Abb. 1). Die Aufspaltung der Signale der CH_2 -Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR Spektrum (s. Beschreibung der Versuche) belegt die 1,2-Stellung der Phosphoratome.

Die Bindung des Rhodiums am Liganden **2a** in den Komplexen **3a** und **3b** über die Phosphanogruppe läßt sich gut anhand der ^{31}P -NMR Spektren nachweisen.

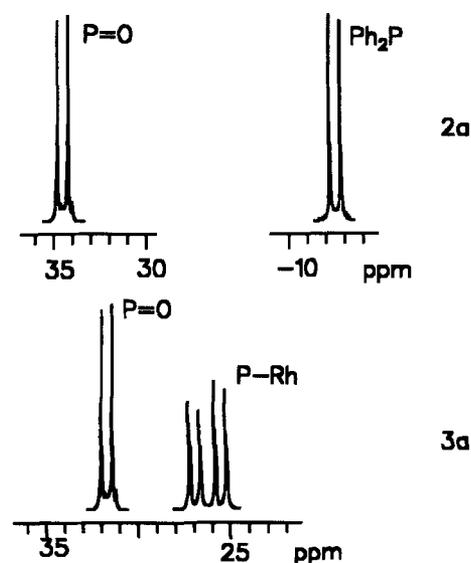


Abb. 1 ^{31}P -NMR Spektren von **2a** und **3a** (in CHCl_3)

So findet man für **3a** (Abb. 1) neben dem Dublett für die Phosphorylgruppe ($\delta = 32,8$ ppm $^3J_{\text{PP}} = 63$ Hz) für die Phosphanogruppe aufgrund der zusätzlichen Rho-

dium-Phosphor-Bindung ein Doppeldublett ($\delta = 26,8$ ppm $^3J_{\text{PP}} = 63$ Hz $^1J_{\text{PRh}} = 150$ Hz). Die Spektren des Komplexes **3b** belegen ein 1:1-Addukt des Dirhodiumtetraacetates mit **2a**, in dem die Phosphanogruppe an einem der Rhodiumatome gebunden ist ($\text{P}=\text{O}$: $\delta = 35,8$ ppm Dublett $^3J_{\text{PP}} = 67$ Hz; P-Rh-Rh : $\delta = -41,7$ ppm ABXY $^3J_{\text{PP}} = 67$ Hz $^1J_{\text{PRh}} = 98,7$ Hz $^2J_{\text{PRhRh}} = 32,9$ Hz). Die Komplexe **3a** und **3b** konnten bisher nicht in analysenreiner Form erhalten werden. Die Elementaranalysen stützen jedoch die durch ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR- sowie IR-Spektren (s. Beschreibung der Versuche) ermittelten Zusammensetzungen und Strukturen von **3a** und **3b**. Weitere Untersuchungen zur Struktur von **3b** und analoger Verbindungen werden zu einem späteren Zeitpunkt publiziert.

Carbonylierung von Methanol

Die Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure ist ein wichtiges, bis zur industriellen Reife entwickeltes Verfahren. Sie wurde an Kobaltkatalysatoren entdeckt [28] und in die Produktion überführt (BASF-Verfahren [29]). Der Einsatz von Rhodiumkatalysatoren (Monsanto-Verfahren [29]) führte bei gleichen Methanolumsätzen und Essigsäureselektivitäten ($> 98\%$) unter anderem durch Herabsetzen des Reaktionsdruckes von 60 auf 3 MPa und der Temperatur von 260 auf $160-180^\circ\text{C}$ zu einer entscheidenden Verbesserung der Ökonomie des Verfahrens.

Durch systematische Untersuchungen wurde festgestellt, daß neben einem iodhaltigen Aktivator (bevorzugt Methyljodid) durch Donorliganden wie Triphenylphosphan die Selektivität, die Aktivität und Langzeitstabilität der Katalysatoren gesteigert werden können. Über eine besonders große Aktivitätssteigerung durch Bisphosphanmonoxid-Liganden berichtete Wegman [30]. Dagegen beschrieb Brodzki [31] einen inhibierenden Einfluß von Bisphosphanliganden. Beide Angaben sind in Übereinstimmung mit dem von Forster [32] aufgestellten Mechanismus der Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure, in dem zwischenzeitlich freie Koordinationsstellen am Rhodium während des Katalysezyklus gefordert werden. Diese sollten durch den schwachen Donor Sauerstoff der Phosphorylgruppe des Bisphosphanmonoxides geschaffen bzw. von den beiden starken Donatoren im chelatisierenden Bisphosphan blockiert werden.

Der von uns dargestellte Phosphonsäureester-Phosphan-Ligand (**2a**) sollte als O,P-Chelatligand in Analogie zu den Bisphosphanmonoxiden die Carbonylierung aktivitätssteigernd beeinflussen. Ungewiß war der Einfluß des Sauerstoffs der Phosphonsäureestergruppen. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Flüssigphasencarbonylierung von Methanol mit den Phosphonsäureester-Phosphan-Rhodiumkomplexen **3a** und **3b** mit von uns in früheren Arbeiten [33] entwickelten Rhodiumiodid-Katalysatoren, mit Dirhodiumtetraacetat und einem Rhodiumiodid/Bisphosphan-

Tabelle 1 Methanolcarbonylierung, Rhodiumkonzentration 200 ppm, MeOH:MeI 8:1, Reaktionstemperatur 180 °C, Druck 4,5 MPa, Reaktionszeit 5 h

Kat.	MeOH-Umsatz (%)	Selektivität (%) ^{a)}		
		MeOMe	MeOAc	HOAc
RhI ₃ /PPh ₃	(3 f*) ^b	100	0,7	86,0
[Rh(AcO) ₂] ₂		100	0,8	85,2
RhI ₃ /dppe-O	(3 h*) ^b	100	0,4	88,8
3 a		100	—	91,7
3 b		100	—	91,7

a) in der Flüssigphase, gefundene Menge bezogen auf umgesetztes MeOH.

b) Herstellung von **3 f***, **3 h*** s. Tab. 2.

monoxid-Katalysator (nach Wegman [30]; dppe-O) dargestellt. Die Katalysatoren **3 a** und **3 b** mit dem neuen Phosphonsäureester-Phosphan-Liganden weisen unter Bedingungen, die dem technischen Prozeß nahe sind, im Vergleich zu RhI₃/PPh₃, Dirhodiumtetraacetat und dem Bisphosphanmonoxid-Katalysator nur geringe Unterschiede auf. Die um 3–5 % höhere Essigsäureselektivität belegt, daß die Estergruppen des Phosphonsäureester-Phosphan-Liganden (**2 a**) keinen störenden Einfluß auf die Katalyse ausüben.

Auch detaillierte Untersuchungen zur Zeitabhängigkeit der Carbonylierungsreaktion (Abb. 2) bestätigen prinzipiell, daß der Einfluß der untersuchten unterschiedlichen Liganden gering ist. Am Druckabfall während der Reaktion, der im wesentlichen vom CO-Verbrauch verursacht wird (bei 1,4 MPa wurde CO nachgepreßt), ist zu erkennen, daß Triphenylphosphan (PPh₃) und das von Wegman untersuchte Bisphosphanmonoxid (dppe-O) eine nur geringfügig höhere Anfangsaktivität gegenüber dem Bisphosphan von Brodzki (dppe) und dem von uns als Liganden eingesetzten **2 a** (pepe) aufweisen. Ein Vorteil in technischen Anlagen läßt sich daraus nicht ableiten.

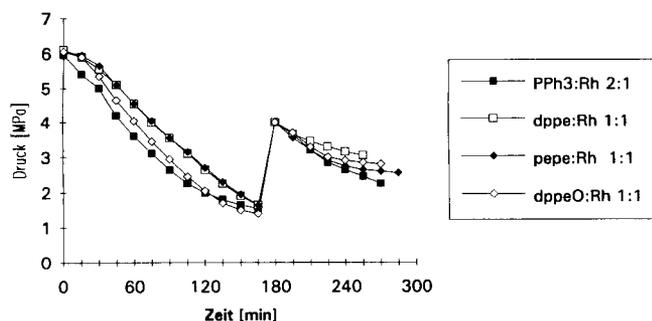


Abb. 2 Ligandeneinfluß auf die Methanolcarbonylierung, Rh-Konzentration 200 ppm, MeOH:MeI = 8:1.

In Abb. 2 ist auch der von Brodzki [31] beschriebene Einfluß des dppe auf die Methanolcarbonylierung nicht zu erkennen. Erst ein großer Ligandenüberschuß von 1:20 (Abb. 3) führt zu einer Aktivitätsverminderung, die viele Ursachen haben kann, u. a. auch die Ausbildung stabiler und starrer Chelatkomplexe, die Koordinationsstellen blockieren und damit den Katalysezyklus behindern.

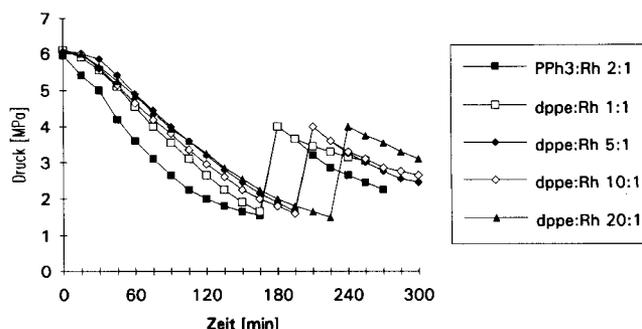


Abb. 3 Einfluß der Ligandenkonzentration (dppe) auf die Methanolcarbonylierung, Rh-Konzentration 200 ppm, MeOH:MeI = 8:1.

Uns interessierte nun der direkte Vergleich von **3 a** und **3 b** mit den von Wegman [30] als besonders aktiv beschriebenen Bisphosphanmonoxid-Rhodiumkomplexen. Hierzu ist zu bemerken, daß Wegman vermutlich die Steigerung der Aktivität seiner Katalysatoren, die sich in der möglichen Senkung der Reaktionstemperatur von 180 auf 80 °C und des CO-Drucks von 2,8 auf 0,55 MPa dokumentiert, im wesentlichen durch eine besonders starke Erhöhung der Katalysatorkonzentration von 200 auf 7000 ppm Rhodium in der Reaktionslösung erreichte. In Tabelle 2 werden die Aktivität und die Selektivität von Rhodiumkatalysatoren mit unterschiedlichen Liganden unter den von Wegman gewählten Bedingungen gezeigt. Als Carbonylierungsprodukt entsteht hauptsächlich Methylacetat und nur wenig Essigsäure. Bemerkenswert ist der hohe Anteil an Dimethylether.

Tabelle 2 Methanolcarbonylierung, Rhodiumkonzentration 7000 ppm, MeOH : MeI = 8,5 : 1, Druck 0,55 MPa, Reaktionszeit 5 h, Reaktionstemperatur 80 °C;

Kat.	Rh-Verb.	Ligand	MeOH-Umsatz (%)	Selektivität (%) ^{a)}		
				MeOMe	MeOAc	HOAc
3 f ^{*b)}	RhI ₃	PPh ₃	16,5	9,6	37,6	0,2
3 g ^{*c)}	RhI ₃	dppe	18,5	12,6	29,9	–
3 h ^{*c)}	RhI ₃	dppe-O	27,8	7,3	68,1	–
3 e ^{d)}	[Rh(CO) ₂ Cl] ₂	dppe-O	49,7	2,3	80,8	0,7
3 d ^{*e)}	Rh(CO) ₂ acac	PPh ₃	35,3	3,4	81,6	1,8
3 c ^{f)}	RhCO(acac)PPh ₃	PPh ₃	41,2	3,8	88,8	1,1
3 a	[ClRhcod] ₂	pepe	33,5	5,2	80,3	1,1
3 b	[Rh(AcO) ₂] ₂	pepe	39,1	3,1	81,4	1,5
3 g [*]	RhI ₃ (200 ppm Rh)	dppe-O	13,5	8,6	44,1	–
3 e [*]	[Rh(CO) ₂ Cl] ₂ (200 ppm Rh)	dppe-O	14,9	9,6	37,7	–

a) in der Flüssigphase gefundene Menge bezogen auf umgesetztes MeOH,

b) hergestellt aus RhI₃ und PPh₃ im Verhältnis 1 : 2,

c) hergestellt aus RhI₃ und dppe bzw. dppe-O im Verhältnis 1 : 1,

d) hergestellt nach Wegman [30],

e) hergestellt aus Rh(CO)₂acac und PPh₃ im Verhältnis 1 : 2,

f) hergestellt nach Kotowski [34].

Die untersuchten Liganden mit unterschiedlicher Donorstärke und Chelatbildungstendenz, zwei starke P-Donatoren (dppe), O-P-hemilabile Donatoren (dppe-O, pepe) sowie Triphenylphosphan zeigten in den Katalysatorsystemen **3 d**^{*}, **3 f**^{*}, **3 g**^{*}, **3 h**^{*} bzw. in den Rhodiumkomplexen **3 a**, **3 b**, **3 c**, **3 e** in der Größenordnung ähnliche Eigenschaften bezüglich der Aktivität und Selektivität bei der Methanolcarbonylierung. Lediglich die von Rhodiumiodid abgeleiteten Katalysatorsysteme **3 f**^{*}–**h**^{*} erbrachten auffallend niedrigere Methanolumsätze und Methylacetatausbeuten. Als Ursache hierfür kann die mangelnde Löslichkeit angenommen werden, wodurch die für die herausragenden Katalysatoreigenschaften nötigen hohen Rhodiumkonzentrationen nicht erreicht werden. Die Ergebnisse nach Senken der Rhodiumkonzentration auf 200 ppm am Beispiel des Bisphosphanmonoxids (Kat. **3 e**) und unseres Liganden **2 a** (Kat. **3 g**^{*}, Tab. 2) stützen diese Annahme. Es werden vergleichbar geringe Umsätze und Selektivitäten erreicht.

Die Betrachtung der gut löslichen Katalysatorsysteme **3 a**–**e** zeigte bei gleichbleibend hoher Selektivität bezüglich Methylacetat von > 80 % deutliche Unterschiede bei der Aktivität. Hierbei ragte der Bisphosphanmonoxid-Ligand (in **3 e**) im Vergleich zum Triphenylphosphan (in **3 c** und **3 d**^{*}) und zum Phosphonsäureester-Phosphan (in **3 b** und **3 a**) durch einen 9–14 % bzw. 11–16 % höheren Methanolumsatz heraus. Ob diese Unterschiede bezüglich der Aktivität bei hohen Katalysatorkonzentrationen auf den Einfluß der Liganden oder auf andere Faktoren, wie die

unterschiedliche Löslichkeit, zurückzuführen sind, ist nicht klar. Zumindest im Falle der Katalysatoren **3 c** und **3 d**^{*} waren auch nach der Reaktion merkliche Anteile des Katalysators ungelöst und damit an der Katalyse nicht beteiligt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die katalytische Aktivität und Selektivität der Komplexe **3 a** und **3 b** bei der Methanolcarbonylierung zu Essigsäure unter techniknahen Bedingungen vergleichbar sind mit den Eigenschaften der anderen untersuchten Rhodiumkatalysatoren, die Liganden wie Triphenylphosphan oder Bisphosphanmonoxid enthielten. Sowohl ein vergleichsweise besonderer aktivitätssteigernder Einfluß der hemilabilen, zur Chelatbildung befähigten Phosphonsäureester-Phosphan-Liganden als auch eine mögliche Verringerung der katalytischen Aktivität durch die Phosphonestergruppen wurden nicht beobachtet. Orientierende Versuche mit trägerfixierten **3 a**- und **3 b**-Katalysatoren weisen auf gute katalytische Eigenschaften dieser Systeme hin. Die chemische Fixierung trifunktioneller Phosphonsäureester-Phosphan-Komplexe sowie die Synthese homologer Phosphonsäureester-Phosphane-Liganden, deren hemilabile chelatisierende Eigenschaften in katalytisch aktiven Komplexen durch die Variation der Brücke zwischen den Phosphoratomen verändert werden sollten, sind Gegenstand weiterer Arbeiten.

Wir danken der DFG, dem Verband der chemischen Industrie e. V., dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesminister für Forschung und Technologie für die finanzielle Förderung dieser Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Das bei den katalytischen Untersuchungen und der Synthese der Phosphonsäureester-Phosphan sowie der Rhodiumkomplexe eingesetzte Methanol und Methylenchlorid wurden mit Molekularsieb getrocknet; das Tetrahydrofuran wurde mit Natrium behandelt. Gelöster Sauerstoff wurde mit Argon entfernt.

Verwendete Analysegeräte:

NMR: Varian Gemini 300, Bruker WP 200 SY

IR: Carl Zeiss Specord IR 75

GC: Chromatron MGC 4000, Integrator Shimadzu C-R5A

2-Diphenylphosphano-ethylphosphonsäuredimethylester (2a)

Zu 3,73 g (20 mmol) Diphenylphosphan und 3,45 g (20 mmol) 2-Chlor-ethylphosphonsäuredimethylester (**1**) in 75 ml absolutem Tetrahydrofuran werden unter Argon bei mechanischem Rühren portionsweise 2,47 g (21 mmol) Kalium-tert.-butylat hinzugegeben, wobei die Reaktionstemperatur zwischen 5 °C und 10 °C gehalten wird. Es wird 30 Minuten nachgerührt. Nach Stehen über Nacht bei Raumtemperatur wird 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 erhält man 5,58 g eines gelblichen Öles, das nach Zusatz von Diisopropylether im Kühlschrank kristallisiert. Ausbeute: 4,21 g (65 % d. Th.), F = 61 – 64 °C (in abgeschm. Kapillare)

$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$

ber. %C: 59,68 %H: 6,21 %P: 19,24

gef. %C: 59,22 %H: 6,24 %P: 18,71

IR: $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{C})$ 1056; 1033 cm^{-1} , $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1239 cm^{-1}

Chloro-(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(2-diphenylphosphano-ethylphosphonsäuredimethylester)rhodium(I) (3a)

Zu 493 mg (1 mmol) $[\text{CIRh}(\text{cod})_2]$ in 10 ml absolutem Methylenchlorid gibt man unter Argon bei 0 °C eine Lösung von 644 mg (2 mmol) **2a** in 10 ml absolutem Methylenchlorid. Man rührt noch 30 Minuten bei gleicher Temperatur.

Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird die Lösung filtriert und im Vakuum eingengt. Man erhält ein gelb-orangefarbenes Öl, das mit 5 ml absolutem Toluol aufgenommen wird. Nach Zusatz einiger Tropfen n-Hexan fällt das Produkt in Form hellgelber Kristalle aus.

Ausbeute: 1,01 g (89 % d. Th.) F = 136 – 141 °C (Zers. in abgeschm. Kapillare)

IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1487 cm^{-1} $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{L})$ 1059; 1033 cm^{-1}

1-(2-Diphenylphosphano-ethylphosphonsäuredimethylester)-1,2; 1,2; 1,2; 1,2-tetrakisacetat-dirhodium (3b)

Zu einer Suspension von 442 mg (1 mmol) Dirhodiumtetraacetat in 10 ml absolutem Methylenchlorid wird bei Raumtemperatur eine Lösung aus 322 mg (1 mmol) **2a** in 20 ml absolutem Methylenchlorid gegeben. Im Verlauf der Zugabe löst sich das Dirhodiumtetraacetat, und die Mischung färbt sich von grün nach rot bis violett. Nach Filtration der Lösung und Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein rotbraunes Öl, das nach Umfällen (Methylenchlorid, Ether) und Stehenlassen im Kühlschrank dunkelrote Kristalle liefert. Ausbeute: 470 mg (62 % d. Th.) F: ab 145 °C (Zers.)

IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1590; 1559 cm^{-1} $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{L})$ 1050; 1034 cm^{-1}

Durchführung der Carbonylierungsversuche

Die Carbonylierungsversuche wurden in einen 100 ml Edelstahlautoکلaven mit Magnetrührung durchgeführt, der wegen der Korrosionsverhalten des Reaktionsmediums mit Teflon ausgekleidet war. Das Edukt aus Methanol/Methyliodid (8 – 8,5/1), der Katalysator und erforderlichenfalls eine zusätzliche Menge Ligand wurden in den Autoکلaven gefüllt, Kohlenmonoxid bis zum notwendigen Kaltdruck aufgepreßt und dann bis zur gewünschten Temperatur aufgeheizt. Die Reaktion wurde durch Inbetriebnahme der Rührung gestartet und über die Veränderung des Drucks verfolgt. Verbrauchtes Kohlenmonoxid wurde (s. Abb. 2 und Abb. 3) nachgepreßt. Die Reaktion wurde nach 2 – 5 h durch Abkühlen und Entspannen beendet. Die Bestimmung der Reaktionsprodukte erfolgte anschließend mittels Gaschromatographie an einer gepackten Säule (1 m, Poropak N) mit Methylethylketon als internem zugewogenen Standard.

Tabelle 3 NMR-Spektraldaten^{a)} des 2-Diphenylphosphano-ethylphosphonsäuredimethylesters $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}^2(\text{O})\text{C}^2\text{H}_2\text{C}^1\text{H}_2\text{P}^1(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**2a**)

	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{31}\text{P}$
CH_3O	3,63 d ($J_{\text{PH}} = 5,2$)	52,41 d ($J_{\text{P}^2\text{C}} = 6,6$)	–
CH_2CH^1_2	1,90 m	C^1 : 20,32 dd ($^1J_{\text{P}^1\text{C}^1} = 14,3$) ($^2J_{\text{P}^2\text{C}^1} = 6,0$)	C^2 : 21,13 dd ($^2J_{\text{P}^1\text{C}^2} = 17,1$) ($^1J_{\text{P}^2\text{C}^2} = 140$)
C_6H_5	7,28 m	C^{O} : 137,42 d ($^1J_{\text{P}^1\text{C}^{\text{O}}} = 13,4$) C^{m} : 128,61 d ($^3J_{\text{P}^1\text{C}^{\text{m}}} = 6,8$)	C^{O} : 132,71 d ($^2J_{\text{P}^1\text{C}^{\text{O}}} = 18,6$) C^{P} : 128,94
P^2	–	–	34,5 d
P^1	–	–	– 12,1 d ($^3J_{\text{P}^1\text{P}^2} = 62$)

a) ^1H -, ^{13}C -NMR in CDCl_3 , ^{31}P -NMR in CHCl_3 , δ in ppm, J in Hz

Tabelle 4 NMR-Spektraldaten^{a)} des Chloro-(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(2-diphenylphosphano-ethylphosphonsäuredimethylester)rhodium(I)[(CH₃O)₂P²(O)C²H₂C¹H₂P¹(C₆H₅)₂][ClRh(cod)] (**3a**)

	δ ¹ H	δ ¹³ C	δ ³¹ P
CH ₃ O	3,76 d (³ J _{PH} = 11)	52,68 d (² J _{PC} = 7)	–
C ² H ₂ C ¹ H ₂	im cod-Multipl.	C ¹ :21,05 dd (¹ J _{P1C1} = 25) (² J _{P2C1} = 6,0)	C ² :21,47 d (¹ J _{P2C2} = 137)
C ₆ H ₅	7,44 m	C ^o :131,68 d (¹ J _{P1CO} = 40) C ^m :128,44 d (³ J _{P1Cm} = 9)	C ^o :133,35 d (² J _{P1CO} = 10) C ^P :130,38
P ² =O,	–	–	32,8 d (³ J _{PP} = 63)
P ¹ -Rh	–	–	26,8 dd (³ J _{PP} = 63) (¹ J _{PRh} = 150)
CH ₂ (cod)	2,06 breites m	32,89	–
CH = (cod)	5,46 m 4,16 m	105,68 dd ^{b)} (¹ J _{RhC} = 12)	28,68 70,78 d ^{c)} – (² J _{PC} = 7)
P=O	–	–	32,8 d (³ J _{PP} = 63)
P-RH	–	–	26,8 dd (³ J _{PP} = 63) (¹ J _{PRh} = 150)

^{a)} ¹H-, ¹³C-NMR in CDCl₃, ³¹P-NMR in CHCl₃, δ in ppm, J in Hz, ^{b)} am Rhodium trans-ständig zum Phosphor, ^{c)} am Rhodium cis-ständig zum Phosphor

Tabelle 5 NMR-Spektraldaten des [Rh(OCOCH₃)₂]₂[P(Ph)₂CH₂CH₂P(O)(OMe)₂]

	δ ¹ H	δ ³¹ P
MeO	3,60 d (J _{PH} = 11)	–
Ph	7,74 m	–
CH ₃ CO	1,64 s	–
P=O	–	35,8 d (J _{PP} = 67)
P-Rh-Rh	–	–41,7 ABXY (³ J _{PP} = 67; ¹ J _{PRh} = 98,7; ² J _{PRhRh} = 32,9)

^{a)} ¹H-NMR in CDCl₃, ³¹P-NMR in CHCl₃, δ in ppm, J in Hz):

Literatur

- [1] A. Bader, E. Lindner, *Coordination Chem. Rev.* **108** (1991) 27
- [2] J.C. Jeffrey, T.B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2658
- [3] E. Lindner, H.A. Mayer, P. Wegner, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2616; E. Lindner, B. Andres, *Chem. Ber.* **121** (1988) 829
- [4] E. Lindner, J.P. Reber, P. Wegner, *Z. Naturforsch. Teil B* **43** (1988) 1268
- [5] E. Lindner, A. Sickinger, P. Wegner, *J. Organomet. Chem.* **349** (1988) 75
- [6] E. Lindner, U. Schober, E. Glaser, H. Norz, P. Wegner, *Z. Naturforsch. Teil B* **42** (1987) 1527
- [7] E. Lindner, H.A. Meyer, P. Wegner, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2616
- [8] E. Lindner, E. Glaser, H.A. Meyer, P. Wegner, *J. Organomet. Chem.* **398** (1990) 325
- [9] W. Keim, *Chem. Ing. Techn.* **56** (1984) 850
- [10] H. Brunner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 897
- [11] J.M. Brown, S.J. Cook, R. Khan, *Tetrahedron* **42** (1986) 5105
- [12] W.S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 106
- [13] U. Klabunde, S.D. Ittel, *J. Mol. Catal.* **41** (1987) 123
- [14] G.P. Schiemenz, H. Kaak, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1480
- [15] F. Ramirez, S. Dershowitz, *J. Org. Chem.* **22** (1957) 41
- [16] K. Issleib, G. Thomas, *Chem. Ber.* **93** (1960) 803
- [17] R.T. Boerè, C.D. Montgomery, N.C. Payne, C.J. Willis, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 3680
- [18] T.B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 2966
- [19] S.O. Grim, L.C. Satek, C.A. Tolman, J.P. Jesson, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 656
- [20] N.W. Alcock, J.M. Brown, P.L. Evans, *J. Organomet. Chem.* **356** (1988) 233
- [21] K.G. Allum, R.D. Hancock, I.V. Howell, S. McKenzie, R.C. Phitkethly, P.J. Robinson, *J. Organomet. Chem.* **87** (1975) 203
- [22] U. Deschler, P. Kleinschmit, P. Panster, *Angew. Chem.* **98** (1986) 237
- [23] J. Freiberg, G. Luft, A. Weigt, H. Dilcher, S. Grunwald, *DE OS 4121959* (31. 12. 1992)
- [24] H. Weichmann, B. Ochsler, I. Ducheck, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **182** (1979) 465
- [25] R.B. King, J.C. Cloyd, jun., P.N. Kapoor, *J. Chem. Soc.* **19** (1973) 2226

- [26] P.K. Callahan, P.M. DiGiacomo, M.B. Dines, US-Pat. 4386013 (1983), Chem. Abstr. **100**, 5852
- [27] K. Issleib, Z. Chem. **2** (1962) 163
- [28] W. Reppe, H. Kröper, H. Pistor, Chem. Zentralbl. **1954**, 4486
- [29] J. Falbe, New Syntheses with Carbon Monoxide, Springer-Verlag Berlin, Hamburg, New York 1980
- [30] R.W. Wegman, A.G. Abatjoglou, A.M. Harrison, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1987**, 1891 R.W. Wegman, A.G. Abatjoglou, PCT Int. Appl. WO 8600888 (1986) Chem. Abstr. **105**, 174788
- [31] D. Brodzki, C. Leclerc, B. Denise, G. Pannetier, Bull. Soc. Chim. Fr. **12** (1976) 61
- [32] D. Forster, Adv. Organomet. Chem. **17** (1979) 255
- [33] M. Knothe, H. Dilcher, J. Freiberg, E.-V. Uebel, DD-Pat. 290865 (1989), Chem. Abstr. **115**, 186346; M. Knothe, H. Dilcher, J. Freiberg, U. Gramp, DD-Pat. 290866 (1989), Chem. Abstr. **115**, 186345; J. Freiberg, H. Dilcher, M. Knothe, K. Kühn, W. Kotowski, H. Marschner, DD-Pat. 290876 (1989), Chem. Abstr. **115**, 182642
- [34] W. Kotowski, J. Freiberg, H. Dilcher, R. Gorski, J. Klimiec, A. Krogulecki, W. Miszkiewicz, PL 153615 (1989), Chem. Abstr. **116**, 40911
- [35] Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl), 4. Auflage (1963), Band XII/1 S. 505, Georg Thieme Verlag, Stuttgart

Korrespondenzanschrift:

Dr. sc. nat. J. Freiberg
Gesellschaft zur Förderung der Umwelttherapie e. V., Berlin
Groß-Berliner-Damm 71
0-1197 Berlin, Bundesrepublik Deutschland