

## NOTIZEN

**Neuartige basische Liganden  
für die homogenkatalytische  
Methanolcarboxylierung, XV [1]  
(Ether-Phosphan)-stabilisierter  
*cis*-Dihydrido-Rhodium(III)-Komplex**

Novel Basic Ligands for the  
Homogenous Catalytic Methanolcarboxyla-  
tion, XV [1]

(Ether-Phosphane)-Stabilized  
*cis*-Dihydrido-rhodium(III) Complex

Ekkehard Lindner\* und Berthold Andres

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

Z. Naturforsch. **43b**, 369–370 (1988);  
eingegangen am 30. Oktober 1987

(Ether-Phosphane) Ligands,  
Dihydrido Rhodium Complexes

Reaction of  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{P}\sim\text{O})_2][\text{SbF}_6]$  (**1**) (NBD = norbornadiene) with hydrogen results in the formation of the stable dihydrido rhodium complex  $[\text{cis}\text{-H}_2\text{Rh}(\text{P}\sim\text{O})_2][\text{SbF}_6]$  (**2**). Rh–O bond cleavage in **2** by carbon monoxide or  $\text{NaBH}_4$  affords the products  $[\text{trans}\text{-}(\text{P}\sim\text{O})_2\text{Rh}(\text{CO})_3][\text{SbF}_6]$  (**3**) and  $[\text{trans}\text{-H}_2\text{Rh}(\text{P}\sim\text{O})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{BH}_2)]$  (**5**), respectively. Upon treating a THF solution of **3** with argon, **3** eliminates CO to give the complex  $[(\text{OC})\text{Rh}(\text{P}\sim\text{O})(\text{P}\sim\text{O})][\text{SbF}_6]$  (**4**) with a mono- and bidentate (ether-phosphane) ligand.

Solvensstabilisierte Dihydridorhodium-Komplexe [2] stellen wichtige Zwischenstufen bei der homogenkatalytisch geführten Olefinhydrierung [3] oder Methanolhydrocarboxylierung [4] dar. Kürzlich wurde mehrfach über polyfunktionelle Ether-Phosphane berichtet, die Phosphor als Ankeratom und Etherreste als jederzeit verfügbare „Solvens-Bestandteile“ besitzen [5–7].

(Ether-Phosphan)-Komplexe des Rhodiums bilden unter Wasserstoff-Atmosphäre kationische Dihydridorhodium-Verbindungen des Typs  $[\text{cis}\text{-H}_2\text{Rh}(\text{P}\sim\text{O})_2]^+$  [5], die sich jedoch wegen ihrer thermodynamischen Instabilität einer Isolierung entziehen. In Fortführung unserer Untersuchungen konnten wir jetzt zeigen, daß bei Verwendung des Diisopropyl(tetrahydro-2-furanyl-methyl)phosphans [8] aus dem Norbornadien-Komplex **1** [9] und Wasserstoff das stabile Dihydrid **2** entsteht, welches im Ge-

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Lindner.  
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen  
0932–0776/88/0300–0369/\$ 01.00/0

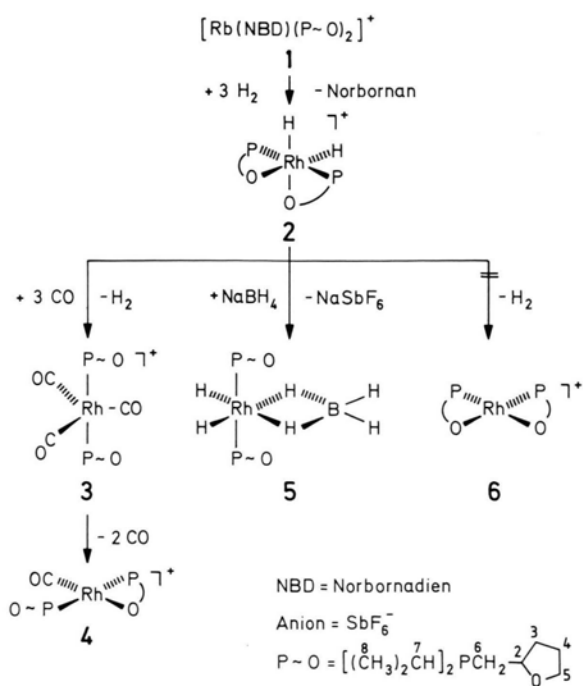
gensatz zur Cyclohexylverbindung [5] bei Raumtemperatur weder in Lösung noch im festen Zustand Wasserstoff eliminiert. Selbst bei längerem Durchleiten von Argon durch eine THF-Lösung von **2** bildet sich nicht, wie bei der entsprechenden Dicyclohexylverbindung, der Bis(ether-phosphan)rhodium-Komplex (**6**) [5]. Die höhere Stabilität von **2** bezüglich einer Wasserstoffabspaltung führen wir auf den geringeren sterischen Anspruch der Isopropylsubstituenten zurück, die eher eine Koordinationszahl sechs zulassen als die größeren Cyclohexylreste.

Eine Verdrängung von Wasserstoff erfolgt erst durch Kohlenmonoxid, wobei sich über die Tricarboxylrhodiumstufe **3** die stabile Monocarboxylrhodiumspezies **4** unter Lösung einer Rh–O-Bindung bildet [5]. Im Gegensatz dazu ist eine Öffnung des Rh–O-Kontakts ohne  $\text{H}_2$ -Verlust durch Anlagerung von  $\text{BH}_4^-$  möglich. Der neutrale Dihydrido- $\eta^2$ -tetrahydroborato-Komplex (**5**) [10] mit nur P-gebundenen (Ether-Phosphan)-Liganden zersetzt sich oberhalb  $0^\circ\text{C}$  rasch, unterhalb  $-20^\circ\text{C}$  langsam. Zusammensetzung und Struktur ergeben sich jedoch eindeutig aus Massen-, IR- und NMR-Spektren.

### Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter Argon in getrockneten und gereinigten Lösungsmitteln.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfre-



Schema 1



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

quenz 32,39 MHz; ext. Standard 1-proz. Phosphorsäure/(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO). – <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren: Bruker AC 80 (Meßfrequenz 80,13 bzw. 25,71 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard BF<sub>3</sub>/Et<sub>2</sub>O). – IR-Spektren: Beckman IR 12 und Bruker IFS 114c. – Felddesorptions-Massenspektren (8 kV, 50 °C): Varian MAT 711 A. – Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1104, 1106 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin Elmer Modell 4000.

1. *ef-Dihydrido-ab,cd-bis[di-i-propyl-(tetrahydro-2-furanylmethyl)phosphan-O,P]-rhodium(III)-hexafluoroantimonat (2)*

173 mg (0,5 mmol) AgSbF<sub>6</sub> und 116 mg (0,25 mmol) [Rh(NBD)Cl]<sub>2</sub> werden in 5 ml THF gelöst. Nach 2 min Rühren filtriert (P4, Seesand) man von AgCl ab und tropft unter Rühren zum Filtrat bei –40 °C innerhalb 2 min 202 mg (1,00 mmol) (*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O in 5 ml THF. Innerhalb 15 min erwärmt man unter Durchleiten von Wasserstoff auf 25 °C. Anschließend wird hellgelbes **2** bei –40 °C mit 50 ml *n*-Pentan ausgefällt, abfiltriert (P4), mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 350 mg (94%), Zers.-P. 95 °C. – IR (fest/KBr, cm<sup>-1</sup>): 2143 st, 2122 st (RhH<sub>2</sub>), 1023 st [ $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$ ], 660 sst (SbF<sub>6</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –23,30 (dt, <sup>1</sup>J<sub>RhH</sub> = 28,8, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 14,4 Hz; RhH<sub>2</sub>), –23,34 (dt, <sup>1</sup>J<sub>RhH</sub> = 29,2, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 14,6 Hz; RhH<sub>2</sub>). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –40 °C):  $\delta$  = 66,9 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhP</sub> = 110,3 Hz), 67,3 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhP</sub> = 112,4 Hz), 67,9 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhP</sub> = 110,0 Hz). – MS: *m/z* = 507 {Rh[(*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O]<sub>2</sub><sup>+</sup>}.

C<sub>22</sub>H<sub>48</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RhSb (745,2)

Ber. C 35,46 H 6,49 F 15,30 Rh 13,81,  
Gef. C 35,32 H 6,91 F 15,76 Rh 14,07.

2. *Carbonyl-trans-bis[di-i-propyl-(tetrahydro-2-furanylmethyl)phosphan-P; O',P']-rhodium(I)-hexafluoroantimonat (4)*

75 mg (0,10 mmol) **2** werden bei –40 °C in 5 ml THF gelöst und unter CO-Atmosphäre innerhalb

15 min unter Rühren auf 25 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Argonstrom vertrieben und gelbes **4** im Vakuum getrocknet. Ausb. quantitativ, Zers.-P. 135 °C. IR (fest/KBr, cm<sup>-1</sup>): 1980 sst (C≡O), 1050 m, 1009 s [ $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$ ], 658 sst (SbF<sub>6</sub>). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C):  $\delta$  = 52,5 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhP</sub> = 116,8 Hz), 52,3 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhP</sub> = 115,5 Hz). – MS: *m/z* = 535 [M–SbF<sub>6</sub>].

C<sub>23</sub>H<sub>46</sub>F<sub>6</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>RhSb (771,2)

Ber. C 35,82 H 6,01 F 14,78 Rh 13,34,  
Gef. C 36,61 H 6,28 F 13,44 Rh 13,78.

3. *cis-Dihydrido-trans-bis[di-i-propyl-(tetrahydro-2-furanylmethyl)phosphan]-( $\eta^2$ -tetrahydroborato)rhodium(III) (5)*

Zu 150 mg (0,20 mmol) **2** in 2 ml THF gibt man unter Rühren bei –20 °C eine Lösung von 75 mg (2,0 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 2 ml THF. Nach 10 min zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird bei –20 °C mit 20 ml *n*-Pentan versetzt und die Lösung filtriert (P4). Das Filtrat wird auf ca. 2 ml eingengt, farbloses **5** abfiltriert (P4) und im Vakuum getrocknet. Zers. >0 °C. IR (fest/KBr, cm<sup>-1</sup>): 2402 st, 2310 m (BH), 2074 m (RhH<sub>2</sub>), 1049 st [ $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$ ]. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>, –85 °C):  $\delta$  = 4,0–5,7 (br; 4H, 2 BH, 2 H-2), 3,1–4,0 (br; 4H, H-5), 0,8–2,7 (m; 4 OH, 4 H-3, 4 H-4, 4 H-6, 4 H-7, 24 H-8), –4,6 (br; 2H, BHRh), –16,3 (br; 2H, RhH). – <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (Ether, –40 °C):  $\delta$  = 2,5 (s). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF, –40 °C):  $\delta$  = 53,9 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhP</sub> = 107,8 Hz). – MS: *m/z* = 522 (M<sup>+</sup> bez. auf <sup>11</sup>B).

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, der BASF-Aktiengesellschaft und der Wacker-Chemie GmbH sind wir für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien zu Dank verbunden.

- [1] 14. Mitt.: E. Lindner und S. Meyer, J. Organomet. Chem. **339**, 193 (1988).  
[2] R. R. Schrock und J. A. Osborn, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2397 (1971).  
[3] J. M. Brown, P. A. Chaloner und P. N. Nicholson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1978**, 646.  
[4] W. R. Pretzer und T. P. Kobylinski, Ann. N. Y. Acad. Sci. **333**, 58 (1980).  
[5] E. Lindner und B. Andres, Chem. Ber. **120**, 761 (1987).  
[6] E. Lindner, H. Rauleder, C. Scheytt, H. A. Mayer, W. Hiller, R. Fawzi und P. Wegner, Z. Naturforsch. **39b**, 632 (1984); E. Lindner, A. Sickinger und

- P. Wegner, J. Organomet. Chem. **312**, C 37 (1986); E. Lindner, S. Meyer, P. Wegner, B. Karle, A. Sickinger und B. Steger, J. Organomet. Chem. **335**, 59 (1987).  
[7] J. M. Brown, S. J. Cook und A. C. Kent, Tetrahedron **42**, 5097 (1986).  
[8] B. Andres, Dissertation, Univ. Tübingen (1987).  
[9] R. R. Schrock und J. A. Osborn, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3089 (1971).  
[10] H. D. Empsall, E. Mentzer und B. L. Shaw, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1975**, 861.