

ähnlicher Effekt ist in **2** zu beobachten^[11]. Die beiden Ru-S-Abstände *trans* zu den Br-Liganden betragen im Mittel 230.3(4) pm; der Ru-S-Abstand *trans* zum CO-Liganden ist mit 242.6(4) pm aber erheblich größer.

Die Spiegelsymmetrie von **1** und **2**, die röntgenographisch nahegelegt wird, folgt aus den ¹³C-NMR-Spektren beider Komplexe: Sie weisen für die Schwefelliganden jeweils nur acht bzw. fünf Signale auf.

Trithiobenzof[9]krone-3 (Bzo-9S3) ist das erste benzo-anellierte Derivat von Trithio[9]krone-3 (oder 1,4,7-trithiacyclonan). Dieser Ligand hat in jüngster Zeit vielfache Beachtung gefunden, da er wegen seiner auch in freiem Zustand bevorzugten starren *endo*-Konfiguration^[13] hervorragende Komplexbildungseigenschaften aufweist^[5b,c]; diese Starrheit des Neunringes dürfte durch den Benzolring noch vergrößert werden. Die Synthese von **2** aus **1** zeigt, wie die Bildung solcher sterisch gehinderter Ringsysteme an bestimmten Metallzentren zur Hauptreaktion werden kann.

Arbeitsvorschriften

Alle Reaktionen wurden unter N₂ in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

- a) Einkristalle von *meso*-**1** · DMF: Eine bei 140°C gesättigte Lösung von **1** in DMF wird im Verlauf von 12 h auf 20°C abgekühlt. Die Kristalle werden abfiltriert, mit Et₂O gewaschen und 3 h im Hochvakuum getrocknet. ν_{CO} (IR) [cm⁻¹]: 1960 (in DMF), 1950 (in KBr). ¹³C[¹H]-NMR (270 MHz, 293 K, in [D₆]DMF oder CD₂Cl₂): δ = 198.1 (CO); 156.5, 132.7, 130.5, 130.2, 129.5, 122.9 (C₆H₄); 49.7, 35.9 (C₂H₄). MS: *m/z* 498 [M⁺].
- b) **2** aus **1** und S(C₂H₄Br)₂: 1.5 g (2.6 mmol) **1** · DMF und 694 mg (2.8 mmol) S(C₂H₄Br)₂ werden in 50 mL DMF 5 h auf 130–140°C erhitzt, bis im IR-Spektrum der Lösung als intensivste Bande die ν_{CO} -Absorption von **2** bei 1980 cm⁻¹ auftritt. Nach vollständigem Abdampfen der Lösungsmittel wird der viskose Rückstand mit 5 × 10 mL CH₂Cl₂ digeriert; das zurückbleibende pulverförmige **2** (604 mg, 45%) liefert bei der Umkristallisation aus CH₂Cl₂ (35–20°C) Einkristalle von **2** · CH₂Cl₂ (korrekte Elementaranalysen). ν_{CO} (IR) [cm⁻¹]: 1985 (in DMF), 2000 (in CH₂Cl₂), 1975 (in KBr). ¹³C[¹H]-NMR (270 MHz, 293 K, in [D₆]DMSO): δ = 195.9 (CO); 137.8, 132.3, 131.9 (C₆H₄); 46.3, 33.8 (C₂H₄). MS: *m/z* 517 [M⁺].
- c) **2** aus **1** und C₂H₄Br₂: 920 mg (1.63 mmol) **1** · DMF und 0.16 mL (1.80 mmol) 1,2-C₂H₄Br₂ werden in 60 mL DMF 6 h auf 140°C erhitzt, wobei die Reaktion wie oben IR-spektroskopisch verfolgt wird. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der viskose Rückstand erst mit 2 × 20 mL CH₂Cl₂ extrahiert; der nun pulvrige Rückstand wird aus 5 mL DMF (20–0°C) umkristallisiert. Man erhält 180 mg dunkelorange Kristalle von **2** (22%, nicht optimiert, korrekte Elementaranalysen).

Eingegangen am 30. November 1987 [Z 2517]

- [1] Vgl. dazu z. B.: W. E. Newton in A. Müller, B. Krebs (Hrsg.): *Sulfur, its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio- and Cosmophere and Technology*, Elsevier, Amsterdam 1984, S. 409–477.
- [2] I. G. Dance, *Polyhedron* 5 (1986) 1037.
- [3] D. Sellmann, G. Binker, J. Keller, M. Waebel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas (J. R. Neth. Chem. Soc.)* 106 (1987) 312.
- [4] D. Sellmann, W. Ludwig, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) 199.
- [5] Vgl. dazu z. B. a) J. A. McCleverty, *Prog. Inorg. Chem.* 10 (1968) 49; b) J. Clarkson, R. Yagbasan, P. J. Blower, S. C. Rawle, S. R. Cooper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 950; c) M. N. Bell, A. J. Blake, M. Schröder, H. J. Küppers, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* 99 (1987) 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 253; zit. Lit.
- [6] Die Abkürzung wurde schon vor einiger Zeit eingeführt.
- [7] D. Sellmann, P. Frank, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1107; Nomenklaturvorschläge für Thiokrionether etc. siehe G. A. Melson in G. A. Melson (Hrsg.): *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum Press, New York 1979, S. 121.
- [8] D. Sellmann, G. Binker, M. Moll, C. F. Campana, *Inorg. Chim. Acta* 130 (1987) 221.
- [9] Zur Isomerie von dpttd-Komplexen siehe D. Sellmann, G. Binker, M. Moll, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* 327 (1987) 403.
- [10] *meso*-**1** · DMF: $Pna2_1$, $a = 753.5(2)$, $b = 1262.6(2)$, $c = 2399.0(7)$ pm, $V_{\text{ber}} = 2282(1) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $T = 312$ K, $\lambda \text{MoK}\alpha$, ω -Scan, $3.0 < \omega < 15^\circ$ min⁻¹, $3 < 2\theta < 50^\circ$. 2497 unabhängige Reflexe, davon 2263 mit $F > 4\sigma(F)$. LS-Parameter 307. Strukturlösung und -verfeinerung mit SHELLXTL PLUS; $R = 0.031$, $R_w = 0.025$. – Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Ru1-S1 237.2(2), Ru1-S2 235.9(2), Ru1-S3 236.5(2), Ru1-S4

237.7(2), Ru1-S5 242.4(2), Ru1-C1 185.3(7); S5-Ru1-S1 88.3(1), S5-Ru1-S2 86.9(1), S5-Ru1-S3 86.8(1), S5-Ru1-S4 85.8(1), S1-Ru1-S2 87.0(1), S2-Ru1-S3 97.2(1), S3-Ru1-S4 87.2(1), S1-Ru1-S4 87.9(1) [12].

- [11] **2** · CH₂Cl₂: $P2_1/c$, $a = 858.0(2)$, $b = 1324.4(4)$, $c = 1625.6(6)$ pm, $\beta = 95.43(2)^\circ$, $V_{\text{ber}} = 1844(1) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $T = 200$ K, $\lambda \text{MoK}\alpha$, ω -Scan, $2.4 < \omega < 15^\circ$ min⁻¹, $3 < 2\theta < 54^\circ$. 4008 unabhängige Reflexe, davon 2318 mit $F > 4\sigma(F)$. LS-Parameter 215. Strukturlösung und -verfeinerung mit SHELLXTL PLUS, direkte Methoden; $R = 0.065$, $R_w = 0.065$. – Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Ru1-S1 230.0(4), Ru1-S2 230.6(4), Ru1-S3 242.6(4), Ru1-Br1 254.2(2), Ru1-Br2 254.6(2), Ru1-C5 202.3(20); S1-Ru1-S2 88.8(1), S1-Ru1-S3 86.3(1), S1-Ru1-Br1 89.4(1), Br1-Ru1-Br2 91.4(1), Br1-Ru1-C5 91.2(4) [12].

[12] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52794, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [13] R. S. Glass, G. S. Wilson, W. N. Setzer, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5068.

Rhodium-katalysierte reduktive Carbonylierung von Methylformiat zu Acetaldehyd**

Von Didier Vanhoye, Serge Melloul, Yves Castanet, André Mortreux und Francis Petit*

Die reduktive Carbonylierung von Methanol mit Synthesegas (CO/H₂) zu Acetaldehyd ist ausgiebig untersucht worden^[1]. Diese Reaktion wird, zumindest bis zu einem gewissen Grad, durch die meisten Metalle der achten Übergangsgruppe in Kombination mit einem halogenhaltigen Promotor katalysiert; am aktivsten sind dabei Cobalsalze mit einem Iodidpromotor^[2]. Allerdings schwankt die Selektivität je nach den Versuchsbedingungen in den meisten Fällen zwischen 50 und 80%. Als wichtigste Nebenprodukte treten Ethanol, Methylacetat, Essigsäure und 1,1-Dimethoxyethan auf.

Ebenso kennt man die Carbonylierung von Methylacetat zu Acetanhydrid^[3] (Rhodium-katalysiert) oder Acetaldehyd und Essigsäure^[4] (Cobalt-katalysiert). Diese Systeme können auch Methylformiat zu Essigsäure isomerisieren^[5], und im Zusammenhang mit der Ruthenium-katalysierten Hydrocarbonylierung von Methylformiat wurde auch die unselektive Bildung von Acetaldehyd neben Methanol und Ethanol mitgeteilt^[6].

Wir beschreiben nun einen selektiven Weg zu Acetaldehyd über die durch Rhodiumkomplexe katalysierte Reaktion von Methylformiat mit Kohlenmonoxid.

In einem typischen Fall reagiert eine Lösung von Methylformiat in *N*-Methylpyrrolidon (NMP) im Autoklaven bei 180°C und 80 bar mit CO in Gegenwart von RhCl₃ · 3 H₂O und LiI gemäß Gleichung (1) zu Acetaldehyd und CO₂.

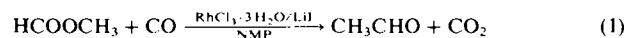


Tabelle 1 zeigt anhand einiger typischer Ergebnisse, daß mehrere Rhodiumverbindungen als Katalysatorvorstufe eingesetzt werden können, ohne daß sich die Aktivität oder Selektivität bezüglich der Acetaldehydbildung (bis zu etwa 80%) wesentlich ändert. Dagegen ist die Anwesenheit eines salzartigen Iodids A[⊕]I[⊖] (A[⊕] = Alkalimetall-Ion oder

[*] Prof. Dr. F. Petit, Dr. D. Vanhoye, S. Melloul, Dr. Y. Castanet, Prof. Dr. A. Mortreux
Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, UA CNRS 402
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille
USTL Flandres Artois, BP 108
F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex (Frankreich)

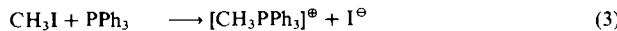
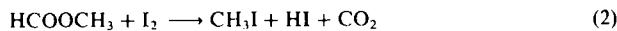
[**] Diese Arbeit wurde von der USINOR Steel und der Agence Française pour la Maîtrise de l'Energie gefördert.

Tabelle I. Rhodium-katalysierte Bildung von Acetaldehyd aus Methylformiat.

Nr.	Katalysator [a]	t [h]	Umsatz [Mol-%]	Produktselktivität [b] [Mol-%]	MeCHO	MeOH	MeCO ₂ Me [c]
1	RhCl ₃ · 3 H ₂ O LiI (1.86 mmol)	1	29.3	72.9	20.0	—	7.1
2	[Rh(CO)Cl(PPh ₃) ₂] LiI (1.86 mmol)	1	33.4	82.6	15.6	—	1.8
3	[RhCl(CO) ₂] LiI (1.86 mmol)	1	33.5	82.7	14.0	—	3.3
4	[Rh(CO)Cl(PPh ₃) ₂] I ₂ (0.25 mmol) PPh ₃ (0.6 mmol)	2	37.9	84.4	1.6	—	14.0
5	[Rh(CO)Cl(PPh ₃) ₂] I ₂ (0.25 mmol)	15	26.0	15.4	76.9	—	7.7
6	[Rh(CO)Cl(PPh ₃) ₂] CH ₃ I (0.3 mmol)	15	19.6	17.3	63.8	11.2	7.7
7	[Rh(CO)Cl(PPh ₃) ₂] CH ₃ I (0.5 mmol) PPh ₃ (0.6 mmol)	1	16.5	66.1	24.8	—	9.1
8	[Rh(CO)Cl(PPh ₃) ₂] I ₂ (0.25 mmol) PPh ₃ (0.6 mmol) Toluol (50 mL)	15	40	21	3	75	1
9	[Rh(CO)Cl(PPh ₃) ₂] LiI (1.86 mmol) Pyrrolidon (50 mL)	2	75	—	100	—	—
10	RhCl ₃ · 3 H ₂ O LiI (1.86 mmol) H ₂ O (85 mmol)	2	49.6	49.6	48.6	—	1.8

[a] Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben (Nr. 8 bis 10), mit 5 mL (81.2 mmol) Methylformiat in 50 mL *N*-Methylpyrrolidon in Gegenwart von 0.125 mmol Rhodium durchgeführt. $p_{CO} = 80$ bar, $T = 180^\circ C$. [b] In flüssiger Phase. Die Gasphase enthielt CO, CO₂ und CH₄; das Stoffmengenverhältnis CH₄:CO₂ lag typischerweise zwischen 1:10 und 1:5. [c] Ameisensäure, Methyliodid, Aceton, Ethanol, Butyraldehyd.

[CH₃PPh₃]⁰^[7]) unabdingbar, denn ohne Iodid oder in Gegenwart von I₂ (Versuch Nr. 5) oder CH₃I (Nr. 6) ist die Aktivität sehr gering. In diesen Fällen führt die Zugabe von Triphenylphosphan (Nr. 4 bzw. 7), das ein salzartiges Phosphoniumiodid bilden kann, zu einer solchen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, daß die Aktivitäten denen der LiI-Systeme vergleichbar werden. Auch Reaktionen in Gegenwart von HI werden durch Zusatz von PPh₃ beschleunigt. Die Entstehung eines salzartigen Iodids aus I₂ über die Zwischenstufe CH₃I [Gl. (2)] ist anhand von Gleichung (3) verständlich (vgl. ^[8]).



Die Aktivität steigt mit der Iodidkonzentration, wobei aber die Selektivität bezüglich Acetaldehyd abnehmen kann.

Auch die Wahl des Lösungsmittels ist sehr wichtig; so beeinflußt der Einsatz von Pyrrolidon oder Toluol anstelle von *N*-Methylpyrrolidon sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit (sie sinkt stark) als auch die Selektivität bezüglich Acetaldehyd (Nr. 8 und 9).

Der für die Synthese von Essigsäure aus Methanol und CO angenommene Mechanismus dürfte sich mit hoher Wahrscheinlichkeit auf diese Reaktion übertragen lassen. Der erste Schritt besteht in der Spaltung von Methylformiat durch LiI^[9] zur gleichen Zwischenstufe CH₃I:



Die Beobachtung bei Nr. 10, daß die Reaktion in Gegenwart von Wasser keine Essigsäure liefert, schließt

CH₃COI als Zwischenstufe aus. Weitere Arbeiten zur Aufklärung des Mechanismus sind im Gange.

Eingegangen am 20. November 1987 [Z 2506]

CAS-Registry-Nummern:

RhCl₃: 10049-07-7 / [Rh(CO)Cl(PPh₃)₂]: 13938-94-8 / [RhCl(CO)₂]: 14523-22-9.

- [1] M. Röper, H. Loevenich, J. Korff, *J. Mol. Catal.* 17 (1982) 315; G. R. Steinmetz, T. H. Larkins, *Organometallics* 2 (1983) 1879.
- [2] J. Gauthier-Lafaye, R. Perron: *Methanol et Carbonylation*, Rhône-Poulenc Recherches, Paris 1986, S. 39.
- [3] M. Schrod, G. Luft, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 20 (1981) 649.
- [4] R. Wegman, D. Busby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 332; *J. Mol. Catal.* 39 (1987) 261.
- [5] N. Isogai, DBP 2026031 (1971), Japan Gas Chemical Co.; F. P. Antoniades, US-Pat. 4 196 056 (1980), Chevron Research Co.
- [6] Jap. Pat. 59 104 329 (1982), Mitsubishi Gas Chemical Co.; *Chem. Abstr.* 101 (1984) 191 141 h.
- [7] Die Aktivität nimmt in folgender Reihenfolge ab:
[CH₃PPh₃]⁰ > Li⁺ ≈ Na⁺ ≈ K⁺.
- [8] R. Solly, S. Benson, *Int. J. Chem. Kinet.* 1 (1969) 427.
- [9] M. Shiina, T. Hashimoto, *Yukagaku* 29 (1980) 901.

Photochemie und Photophysik von Verbindungen mit zweiter Ligandsphäre: Die Lumineszenz des Addukts aus [Pt(bpy)(NH₃)₂]²⁺ und Dibenzo[30]kron-10**

Von Roberto Ballardini*, Maria Teresa Gandolfi, Vincenzo Balzani*, Franz H. Kohnke und J. Fraser Stoddart

Das rasch wachsende Angebot an synthetischen molekularen Rezeptoren^[1] bildet die Grundlage für die Weiterentwicklung der supramolekularen Chemie^[2], d. h. der Chemie von Einheiten, die durch Assoziation von mindestens zwei einfachen Komponenten gebildet werden. Ein Trend zur Erforschung komplizierter chemischer Systeme zeigt sich nun auch auf photochemischem Gebiet; Fernziel der supramolekularen Photochemie^[3] ist die Entwicklung molekularer Bausteine mit nutzbaren lichtinduzierten Funktionen. Mit Übergangsmetallkomplexen lassen sich supramolekulare Verbindungen z. B. durch Koordination in zweiter Sphäre erzeugen, d. h. man umschließt den Komplex mit einem entsprechenden Wirtmolekül^[4]. Bis jetzt wurden allerdings nur wenige Untersuchungen zur Photochemie und Photophysik solcher Spezies veröffentlicht^[5]. Wir berichten nun über die Lumineszenzeigenschaften des 1:1-Addukts aus [Pt(bpy)(NH₃)₂]²⁺ und Dibenzo[30]kron-10^[6a]; in diesem Addukt ist der Komplex weitgehend vom Kronenether umhüllt (Abb. 1)^[4,6].

[Pt(bpy)(NH₃)₂]²⁺ wurde als PF₆⁻-Salz verwendet. In Acetonitril bei Raumtemperatur zeigt es eine strukturierte

[*] Dr. R. Ballardini
Istituto FRAE-CNR
I-40126 Bologna (Italien)
Prof. Dr. V. Balzani, Prof. Dr. M. T. Gandolfi
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“
Università degli Studi di Bologna
I-40126 Bologna (Italien)
Dr. F. H. Kohnke [*], Dr. J. F. Stoddart
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

[+] Ständige Adresse:
Dipartimento di Chimica Organica e Biologica
dell'Università di Messina
I-98100 Messina (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Consiglio Nazionale delle Ricerche, Ministero della Pubblica Istruzione, Science and Engineering Research Council und durch den Nato Grant 937/86 gefördert. Wir danken Herrn G. Gubellini und Herrn L. Minghetti für technische Unterstützung.