

nierten Chromatom stehen zwei Carbonylgruppen *cis* und eine *trans* zu Co und damit zur CrHCo-Bindung. Die Bindungslängen im C₇-Ring lassen sich in erster Näherung im Sinne von (η^4 -Dien)chrom- und (η^3 -Enyl)cobalt-Teilstrukturen deuten, die durch relativ lange (1.45 Å) CC-Bindungen miteinander verknüpft sind. Der Cycloheptatrienyl-Ligand hat eine Wannenkonformation (der Diederwinkel zwischen η^4 -Dien- und η^3 -Enyl-Ebene beträgt 59°). Das Chrom-, das Cobalt- und das Wasserstoffatom H8 stehen in einer 3z-2e-MHM'-Wechselwirkung^[9]. Dadurch erreichen beide Metallatome formal eine 18-VE-Konfiguration. CrHCo-Dreizentrenbindungen waren zuvor strukturanalytisch noch nicht untersucht worden. Der im Vergleich zu anderen Komplexen mit *syn*-M(μ - η^4 : η^3 -C₇H₇)M'-Struktur^[10] lange (2.899 Å) Metall-Metall-Abstand in **5** ist weniger auf eine stärkere Faltung des C₇H₇-Rings als vielmehr auf eine Verschiebung des Chromatoms in Richtung auf C2 und C3 zurückzuführen (Bindungen Cr-C2/3 kurz, Cr-C1/4 lang).

Anders als bei Komplexen mit *anti*-M(μ -C₇H₇)M'-Struktur war es unseres Wissens bisher bei *syn*-M(μ -C₇H₇)M'-Komplexen nicht gelungen, die Rotation des Cycloheptatrienyl-Liganden auf der NMR-Zeitskala einzufrieren^[10, 11]. Hingegen erhält man von **5** bei Temperaturen um 200 K die für eine starre (μ - η^4 : η^3 -C₇H₇)-Struktur erwarteten ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren. Die ¹H-Resonanz des zentralen Wasserstoffatoms H6 des Enylteils des Brückenliganden ist gegenüber denen der äußeren Protonen H5 und H7 um $\Delta\delta \approx 1$ hochfeldverschoben. Normalerweise beobachtet man in η^3 -Allylkomplexen die umgekehrte Reihenfolge^[12], die auch in *anti*-[(CO)₃Fe(μ - η^4 : η^3 -C₇H₇)Mo(CO)₂Cp]**6**^[13a] vorliegt. Eine ähnliche Hochfeldverschiebung wie in **5** in den Komplexen [Cp(CO)₂Mo(η^3 -C₇H₇)] und [(CO)₃Co(η^3 -C₇H₇)] ($\Delta\delta \approx 1.5$) wurde auf die Wannenkonformation des C₇H₇-Rings zurückgeführt^[14]. Für *syn*-M(μ - η^4 : η^3 -C₇H₇)M'-Komplexe wie **5** ist eine analoge Erklärung denkbar. Allerdings liegen in zahlreichen Verbindungen die gemittelten ¹H-NMR-Verschiebungen fluktuierender μ - η^4 : η^3 -Cycloheptatrienyl-Liganden mit ähnlicher Faltung (δ (C₇H₇)_{gem} ≈ 4.2 bis 3.5^[10, 11]) bei deutlich tieferem Feld als in **5** (δ (C₇H₇)_{gem} = 2.92).

In der Literatur^[10b] werden die unterschiedlichen Rotationsenergiebarrieren für *anti*- und *syn*-M(μ -1-4- η^4 :5-7- η^3 -C₇H₇)M'-Komplexe auf die unterschiedliche p_π-p_π-Überlappung zwischen den lokalisierten η^4 -Dien- und η^3 -Enyl-Ringfragmenten zurückgeführt. Als Maß dafür sollten die Bindungslängen zwischen diesen Fragmenten sowie die Torsionswinkel C3-C4-C5-C6 und C2-C1-C7-C6 dienen können. Sie betragen beispielsweise 1.49 Å bzw. 61° in **6**^[13b] (*anti*-Struktur, hohe Rotationsbarriere), 1.43 Å bzw. 0 und 34° in *syn*-[(μ -CO)(μ - η^4 : η^3 -C₇H₇)[Fe(CO)₂]₂]^[10a] und 1.45 Å bzw. 22 und 24° in *syn*-[(CO)₂Rh(μ - η^4 : η^3 -C₇H₇)Fe(CO)₃]^[10b] (beide niedrige Rotationsbarriere). Die in **5** gefundenen Werte (C1/4-C7/5 1.45 Å, Torsionswinkel 0 und 8.7°) zeigen jedoch, daß diese für den festen Zustand ermittelten Strukturparameter nicht ohne weiteres mit der Moleküldynamik in Lösung korrelierbar sind.

Experimentelles

280 mg (1.23 mmol) **2** und 320 mg (1.28 mmol) **3b** werden in 40 mL Petrol-ether 6 h auf 60–80°C erhitzt. Die grüne Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der dunkle Rückstand in 20 mL Toluol aufgenommen. Bei –25°C kristallisiert braunrotes **5**, das mehrfach aus Toluol umkristallisiert wird. Ausbeute: 80 mg (15%) braunrote Prismen, Zers. > 180°C. Aus den Mutterlaugen können durch Einengen und Kühlen (–25°C) unumgesetztes **2** und [Cp*Co(CO)₂] isoliert werden. – **5**: IR (THF): \bar{v} (CO) = 1957.5 (vs), 1878 (vs) cm^{–1}. ¹H-NMR (200.1 MHz, [D₆]Toluol): T = 350 K: δ = 2.92 (s, 7 H, C₇H₇), 1.54 (s, 15 H, Cp*), –10.18 (s, 1 H, Brücken-H); T = 200 K:

δ = 4.07 (br. s, 2 H, H2,3), 2.68 und 2.58 (je br. s, je 2 H, H1,4 und H5,7), 1.55 (br. s, 1 H, H6), 1.38 (s, 15 H, Cp*), –10.13 (s, 1 H, Brücken-H). ¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, [D₆]Toluol): T = 300 K: δ = 237.9 (CO), 93.7 (C₅Mes), 68.2 (br, C₇H₇), 8.9 (C₅Mes); T = 190 K: δ = 238.2 und 238.4 (CO), 93.2 (C₅Mes), 83.6, 66.6, 59.5, 56.5 (C₇H₇), 8.7 (C₅Mes). EI-MS (70 eV): m/z (%) 422 (9, M⁺), 394 (5, [M – CO]⁺), 366 (6, [M – 2 CO]⁺), 336 (92, [M – 3 CO – 2 H]⁺), 250 (27, [Cp*Co(CO)₂]⁺), 222 (18, [Cp*Co(CO)₂]⁺), 194 (100, [Cp*Co]⁺), 193 (10), 192 (60), 133 (36), 92 (35, [C₇H₈]⁺), 91 (80, [C₇H]⁺), 59 (16, Co⁺), 52 (38, Cr⁰). Korrekte C, H-Analyse.

Eingegangen am 24. Oktober 1988 [Z 3024]

- [1] E. O. Fischer, G. E. Herberich, *Chem. Ber.* 94 (1961) 1517.
- [2] J. D. Munro, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* 1961, 3475.
- [3] G. R. Knox, M. Nutley, P. L. Pauson, S. Toma, W. E. Watts, P. A. Elder, R. Griffiths, *J. Chem. Res. (M)* 1981, 1901.
- [4] M. I. Foreman, G. R. Knox, P. L. Pauson, K. H. Todd, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1972, 1141.
- [5] H. Wadeohl, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* 99 (1987) 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 127; W. Galm, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg 1988.
- [6] *exo*-Alkylsubstituierte Derivate von **1** reagieren nicht.
- [7] Vermutlich eines der 16-VE-Teilchen [(η^5 -Cp*)Co(C₂H₄)] oder [(η^3 -Cp*)Co(C₂H₄)₂].
- [8] **5**: Triklin, Raumgruppe *P*1, a = 8.463(2), b = 9.656(3), c = 12.586(3) Å, α = 71.67(2), β = 83.53(2), γ = 73.84(2)°, V = 937.4 Å³, Z = 2, μ = 14.6 cm^{–1}, Stoe/Siemens-Vierkreisdiffraktometer (Mo_{Kα}-Strahlung, ω -Scan, empirische Absorptionskorrektur), 3066 unabhängige Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$, alle Nicht-H-Atome anisotrop, alle H-Atome in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und isotrop verfeinert, R = 0.036, R_{w} = 0.023, $w = 1/\sigma^2(F)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 443, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] R. Bau, R. G. Teller, S. W. Kirtley, T. F. Koetzle, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 176; R. G. Teller, R. Bau, *Struct. Bonding (Berlin)* 44 (1981) 1.
- [10] a) M. Moll, H. Behrens, W. Popp, G. Liehr, W. P. Fehlhammer, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1446; b) M. J. Bennett, J. L. Pratt, K. A. Simpson, L. K. K. LiShingMan, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4810; c) R. G. Ball, F. Edelmann, G.-Y. Kiel, J. Takats, R. Drews, *Organometallics* 5 (1986) 829.
- [11] a) G. Deganello: *Transition Metal Complexes of Cyclic Polyolefins*, Academic Press, London 1979, Kap. 1; b) A. Salzer, T. Egolf, W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 1145, zit. Lit.; c) F. Edelmann, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* 344 (1988) 351; d) F. Edelmann, G.-Y. Kiel, J. Takats, A. Vasudevanurthy, M.-Y. Yeung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 296.
- [12] M. L. H. Green, P. L. I. Nagy, *Adv. Organomet. Chem.* 2 (1964) 325.
- [13] a) F. A. Cotton, C. R. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 847; b) F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. LaPrade, *Proc. 23rd Int. Congr. Pure Appl. Chem. Boston 1971*, Vol. 6: zitiert in [10b].
- [14] a) J. W. Faller, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 767; b) M. A. Bennett, R. Bramley, R. Watt, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3089.

Kupfer(I)-unterstützte Michael-Additionen von Organozinkverbindungen aus Estern, Nitrilen und α -Aminosäuren**

Von Yoshinao Tamari*, Hiroto Tanigawa, Tetsuji Yamamoto und Zen-ichi Yoshida*

Die Michael-Addition ist eine der wichtigsten Methoden zum gezielten Aufbau von Molekülen. In ihrer klassischen Form ist sie die Reaktion von weichen α -Carbonylcarbanionen mit elektronenarmen Olefinen^[1]. Die Entwicklung der Kupfer-unterstützten 1,4-Addition von Alkylgruppen

[*] Dr. Y. Tamari, Prof. Dr. Z. Yoshida, H. Tanigawa, T. Yamamoto
Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering
Kyoto University, Yoshida, Kyoto 606 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde von Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur der japanischen Regierung gefördert. Sie wurde auf dem 56th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan (April 1988) vorge stellt; Abstract II, S. 1758. Wir sind Dr. Y. Ito und Dr. T. Hayashi sowie Herrn Y. Matsumoto (Kyoto Universität) für die Bestimmung der *ee*-Werte und deren Diskussion zu Dank verpflichtet.

erweiterte den Anwendungsbereich der Michael-Addition stark^[2]. Es existiert jedoch noch keine allgemeine Methode zur Michael-Addition von Carbanionen, bei denen das anionische Zentrum mehr als zwei Kohlenstoffatome von der Carbonylfunktion entfernt ist. Bisher wurde erst über zwei

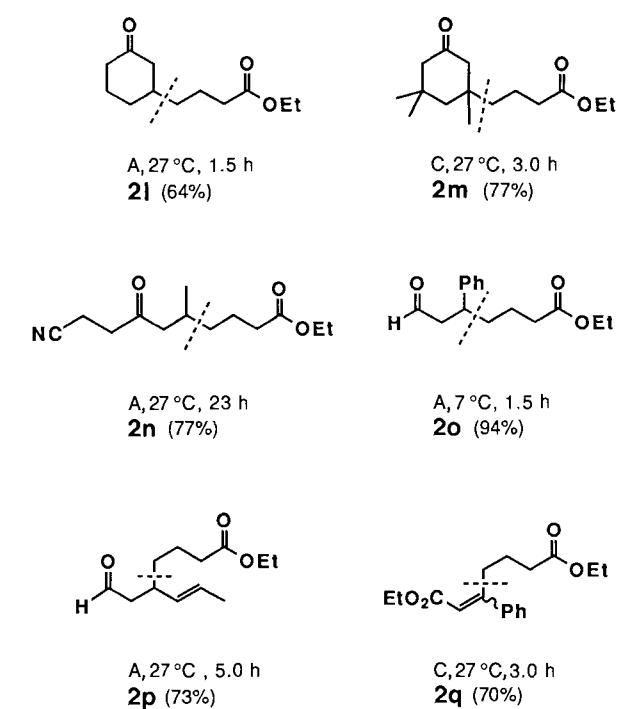
derartige Reaktionstypen berichtet, einer mit β -Zinkestern^[3a], der andere mit β -, γ - und δ -Zinknitriilen und -estern^[3b,c]; letzterer wurde erst während der Erstellung des Manuskripts zu dieser Arbeit publiziert.

Wir berichten hier, daß Organozinkverbindungen^[3d-f] mit einer elektrophilen Funktionalität (Ester^[4], Nitrite, α -Aminosäuren) – vor allem in Positionen, die weiter entfernt sind als die β -Position – als Michael-Donoren dienen können und in Gegenwart von Trimethylsilylchlorid^[5] und Kupfercyanid^[6] an α,β -ungesättigte Aldehyde, Ketone und Ester addieren. Einige repräsentative Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Schema 1 zusammengefaßt. Dabei sind besonders folgende Aspekte erwähnenswert:

1. Die Ergebnisse der Versuche 1 und 2 lassen erkennen, daß die Methylgruppe des eingesetzten Iodesters ihre Position während der Reaktion nicht verändert. Diese Regiochemie steht in deutlichem Gegensatz zu der von Michael-Additionen mit β -Zinkestern, wie sie von

Ver- such	Michael- Donor [a]	Acceptor	Reak- tions- bedin- gungen [b]	Produkt (Ausb.) [%] [c]
1			B, 7 °C, 1.5 h	
2			B, 7 °C, 1.5 h	
3			A, 27 °C, 4.0 h	
4			B, 7 °C, 10 h	
5			B, 0 °C, 40 h	
6			B, 7 °C, 5.0 h	
7			B, 7 °C, 19 h	
8			B, 27 °C, 4.0 h	
9			C, 0 °C, 16 h	
10			B, 0 °C, 15 h	
11			B, 7 °C, 6.0 h	

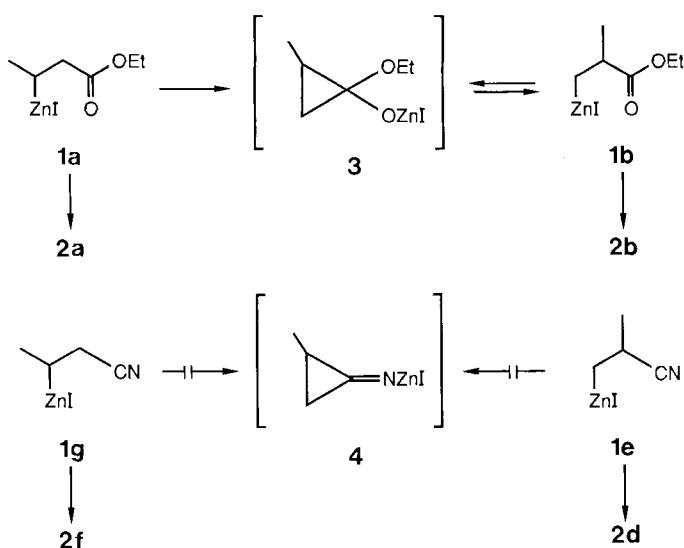
[a] Zur Synthese von **1** siehe [6]. [b] CuCN/HMPA-Verhältnis in Äquivalenten zu **1**: A: 0.05/1.0; B: 0.35/1.5; C: 1.0/1.5. [c] Ausbeute an homogenem Produkt, gereinigt durch Säulenchromatographie an Kieselgel, bezogen auf den Acceptor. [d] Das Diastereomerenverhältnis wurde nicht bestimmt. [e] Es wurde ein Diastereomerengemisch (1:1) erhalten. [f] Das Ausgangsiodid wurde entsprechend D. H. R. Barton, Y. Hervé, P. Potier, J. Thierry, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1298, hergestellt. CBz = Benzyloxycarbonyl. [g] $[\alpha]_D^{20} = +101$ ($c = 0.34$, CHCl_3).



Schema 1. Reaktion von Ethyl-4-(iodzinca)butyrat **1e** mit α,β -ungesättigten Ketonen, Estern und Aldehyden. Zu den Reaktionsbedingungen (A, B, C) und Ausbeuten siehe Fußnoten [b] und [c] von Tabelle 1.

Kuwajima et al. entwickelten wurden^[3a], und auch zu unseren früheren Beobachtungen bei den Reaktionen von **1a** und **1b** mit Aldehyden^[4d], bei denen nur 3-substituierte 2-Methylpropionester (z. B. ein Produkt wie **2b**) durch Umlagerung über eine gemeinsame Zwischenstufe **3** (Schema 2) entstanden^[7]. Das gleiche gilt für die Reaktionen der Nitrilreihe (Versuche 4–6), bei denen keine Isomerisierung über **4** (Schema 2) beobachtet wurde.

2. Das vorliegende Organozink- Cu^1 -System addiert sich spezifisch 1,4 an 2,4-Hexadienal, beispielsweise zu den Produkten **2h** und **2p**, ohne daß 1,2- oder 1,6-Additionsprodukte nachgewiesen werden konnten. Die Bildung von **2g** und **2m** in brauchbaren Ausbeuten aus hochsubstituierten und daher unreaktiven Ketonen sowie eine hoch *trans*-selektive Addition (Versuch 5) dürf-



Schema 2. Denkbare Isomerisierungen von Organozinkverbindungen.

ten wertvolle Aspekte dieser Reaktionen sein. Des weiteren zeigen die erfolgreichen Reaktionen mit olefinischen (Versuch 9) und acetylenischen Estern (z.B. zu **2q**) deutlich den weiten Anwendungsbereich dieser Reaktionen.

3. Diese Reaktionen sind nicht auf β - und γ -Ester und -Nitrile beschränkt. Vielmehr reagieren auch die höheren Homologen ähnlich effektiv^[8]. Es zeigte sich, daß die β -Zinkester und -nitrile bei weitem am wenigsten reaktiv sind^[4d, 9]. So reagieren zum Beispiel weder **1e** noch **1g** mit 3-Methyl-2-cyclohexenon, nicht einmal unter den drastischen Bedingungen C, 7°C, 20 h (vgl. Versuch 7).
4. Von größter Bedeutung sind die Ergebnisse der Versuche 10 und 11, die darauf hindeuten, daß die hier vorgestellte Variante der Michael-Addition einen neuen und effizienten Weg zur Synthese von chiralen Aminosäurederivaten eröffnet. Das Produkt **2k** wurde mit mehr als 99% ee erhalten^[10].

Eingegangen am 13. September 1988 [Z 2965]

CAS-Registry-Nummern:

2a (Isomer 1): 118762-78-0 / **2a** (Isomer 2): 118762-88-2 / **2b** (Isomer 1): 118762-79-1 / **2b** (Isomer 2): 118762-89-3 / **2c**: 118762-80-4 / **2d** (Isomer 1): 118762-81-5 / **2d** (Isomer 2): 118762-90-6 / **2e**: 118762-82-6 / **2f** (Isomer 1): 118762-83-7 / **2f** (Isomer 2): 118762-91-7 / **2g**: 118762-84-8 / **2h**: 118762-85-9 / **2i**: 118762-87-1 / **2j** (Isomer 1): 118762-86-0 / **2j** (Isomer 2): 118762-92-8 / **2k**: 118762-87-1 / CuCN: 544-92-3 / 3-Iodbutansäureethylester: 7425-50-5 / 3-Iod-2-methylpropionsäureethylester: 118762-74-6 / 5-Iod-4-methylpentansäuremethoxyethylester: 118762-75-7 / 3-Iod-2-methylpropionitrit: 80279-14-7 / 3-Iod-2,2-dimethylpropionitrit: 118762-76-8 / 3-Iodbutyronitrit: 6727-72-6 / 4-Iodbutyronitrit: 6727-73-7 / 3-Benzoyloxy carbonyl-4(S)-(2-iod-ethyl)oxazolidin-5-on: 118762-77-9 / 2-Cyclohexen-1-on: 930-68-7 / 3-Buten-2-on: 78-94-4 / 4-Isopropyl-2-cyclohexen-1-on: 500-02-7 / 3-Methyl-2-cyclohexen-1-on: 1193-18-6 / 2,4-Hexadienal: 80466-34-8 / Acrylsäuremethylester: 96-33-3 / Acrolein: 107-02-8 / Trimethylsilylchlorid: 75-77-4.

[1] E. D. Bergmann, D. Ginsburg, R. Pappo, *Org. React. (NY)* 10 (1959) 179.

[2] G. H. Posner, *Org. React. (NY)* 19 (1972) 1.

[3] a) E. Nakamura, I. Kuwajima, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3368; b) M. C. P. Yeh, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 2395; c) P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 2392. Zu Michael-Reaktionen von Alkylzinkverbindungen siehe d) R. A. Watson, R. A. Kjonaas, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1437; e) C. Petrier, C. Dupuy, J. L. Luche, *ibid.* 27 (1986) 3149; f) P. Knochel, J. F. Normant, *ibid.* 27 (1986) 4431.

[4] a) Y. Tamaru, H. Ochiai, T. Nakamura, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 955; b) H. Ochiai, Y. Tamaru, K. Tsubaki, Z. Yoshida, *J. Org.*

Chem. 52 (1987) 4418; c) Y. Tamaru, H. Ochiai, T. Nakamura, Z. Yoshida, *Org. Synth.*, im Druck; d) Y. Tamaru, T. Nakamura, M. Sakaguchi, H. Ochiai, Z. Yoshida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 610.

[5] a) E. J. Corey, N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 6015, 6019; b) Y. Horiguchi, S. Matsuzawa, E. Nakamura, I. Kuwajima, *ibid.* 27 (1986) 4025, 4029.

[6] Die Zinkiodide **1a**–**i** wurden *in situ* durch die Reaktion der entsprechenden Iodide mit 1.05–1.10 Äquivalenten Zn–Cu-Paar in Dioxan/HMPA (60°C, 3–5 h) hergestellt [4] und nacheinander bei den in Tabelle 1 und Schema 1 angegebenen Temperaturen mit CuCN und Trimethylsilylchlorid (2 Äquivalente) sowie anschließend mit einer α,β -ungesättigten Carbonylverbindung (0.7 Äquivalente) behandelt. Die Reaktionen wurden gaschromatographisch mit Biphenyl als internem Standard verfolgt. Zum Verhältnis von CuCN und HMPA sowie zu den anderen Reaktionsbedingungen für die Michael-Additionen siehe Tabelle 1.

[7] **1a** und **1b** scheinen nur bei höheren Temperaturen in Gegenwart eines Silylierungssagens zu **3** zu cyclisieren. Tatsächlich wurde 1-Ethoxy-1-(*tert*-butyldimethylsiloxy)cyclopropan in 65–70% Ausbeute durch ca. 12 h Erhitzen von *tert*-Butyldimethylsilylchlorid und Ethyl-3-(iodzincal)propionat in Tetrahydrofuran/*N,N*-Dimethylacetamid auf 60°C erhalten (unveröffentlichte Ergebnisse). Es ist zu beachten, daß in den hier beschriebenen Reaktionen Trimethylsilylchlorid bei Raumtemperatur oder darunter auf **1a** und **1b** einwirkt, während bei den Umsetzungen mit Aldehyden höhere Temperaturen (ca. 60°C) erforderlich waren [4d].

[8] Unter den Bedingungen B, 7°C, 3 h reagieren δ - und ϵ -Zinknitrile mit 2-Cyclohexenon zu den entsprechenden 1,4-Additionsprodukten in 70 bzw. 92% Ausbeute.

[9] Die geringe Reaktivität der β -Zinkester und -nitrile dürfte hauptsächlich dem elektronenziehenden Effekt von Carboxy- und Cyangruppen zuzuschreiben sein.

[10] Die ee-Werte wurden durch HPLC mit chiraler stationärer Phase (Sumipax OA-1100, *n*-Hexan/1,2-Dichlorethan/Ethanol = 100/20/1) und mit racemischem **2k** als Referenz bestimmt.

Selektive Hydrierung von Estern zu Alkoholen mit einem aus Rh_2O_3 , $\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ und SiO_2 erhaltenen Katalysator aufgrund isolierter aktiver Zentren**

Von Abdellah El Mansour, Jean P. Candy*,
Jean P. Bournonville, Osmar A. Ferretti
und Jean-Marie Basset*

Eine neue Generation von Bimetallkatalysatoren mit außergewöhnlichen Aktivitäten und/oder Selektivitäten kann aus metallorganischen Verbindungen von Hauptgruppen-Elementen, insbesondere Elementen der vierten Hauptgruppe, und trägerfixierten Verbindungen von Übergangsmetallen der achten Nebengruppe erhalten werden^[11]. Wir berichten hier, daß bei der Reaktion von $\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ mit $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ein Rh/Sn/SiO₂-Katalysator entsteht, der bei der Hydrierung von Ethylacetat zu Ethanol aktiver und zugleich wesentlich selektiver ist als der Rh/SiO₂-Katalysator. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen die Fähigkeit von Zinnatomen, Rhodiumatome von ihren Nachbarn zu isolieren. Das Konzept einer tatsächlichen oder anscheinenden Isolierung der Rhodiumatome durch Zinkatome

[*] Dr. J. P. Candy, Dr. J.-M. Basset, Dr. A. El Mansour
Institut de Recherches sur la Catalyse
2 Avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne Cedex (Frankreich)

Dr. J. P. Bournonville
Institut Français du Pétrole
2-4 Avenue de Bois-Préau, F-92506 Rueil-Malmaison Cedex (Frankreich)

Dr. O. A. Ferretti
CINDECA (UNLP-CONICET)
47 n° 257, 1900 La Plata (Argentinien)

[**] Die Autoren danken Dr. J. C. Bertolini, P. Gallezot, J. L. Duvaux und I. Mutin für die hilfreichen Diskussionen der röntgenphotoelektronenspektroskopischen und STEM-Experimente. J.-M. B. dankt Professor W. A. Herrmann für die Gastfreundschaft und für hilfreiche Diskussionen während seines Aufenthalts als Humboldt-Stipendiat an der Technischen Universität München.