

- [1] Übersichten über Synthese und Reaktionen von Allylsilanen, insbesondere der intramolekularen Addition an Carbonylverbindungen: a) Y. Yamamoto, N. Asao, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2207; b) G. Majetich, K. Hull, A. M. Casares, V. Khetani, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3958; c) T. K. Sarkar, *Synthesis* **1990**, *969*, 1101; d) G. Majetich in *Organic Synthesis, Theory and Applications, Vol. 1* (Hrsg.: T. Hudlicky), JAI Press, London, **1989**, S. 173–240; e) I. Fleming, J. Dunogues, R. Smithers, *Org. React.* **1989**, *37*, 57; f) G. L. Larson, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *360*, 39; g) G. Majetich, J. Defauw, C. Ringold, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 50; h) G. Majetich, R. W. Desmond, S. J. Soria, *ibid.* **1986**, *51*, 1753; i) T. A. Blumenkopf, L. E. Overman, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 857.
- [2] a) A. Hosomi, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 200; b) D. Schinzer, *Synthesis* **1988**, 263; c) H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1759.
- [3] Siehe aber: a) M.-J. Wu, J.-Y. Yeh, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 1073; b) M.-J. Wu, C.-C. Wu, P.-C. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2547; c) L.-R. Pan, T. Tokoroyama, *ibid.* **1992**, *33*, 1469; d) K. Nishitani, K. Yamakawa, *ibid.* **1991**, *32*, 387.
- [4] a) T. Hudlicky, J. D. Pridge, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1467; b) B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1; c) L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *119*, 1; d) B. M. Trost, *Chem. Soc. Rev.* **1982**, *11*, 141.
- [5] L. F. Tietze, M. Ruther, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1387; siehe auch: L. F. Tietze, U. Beifuss, M. Ruther, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3120.
- [6] a) D. A. Evans, J. R. Gage, *Org. Synth.* **1989**, *68*, 77; b) D. A. Evans, K. T. Chapman, J. Bisaha, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1238; c) D. A. Evans, D. J. Mathre, W. L. Scott, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1830; d) D. A. Evans, *Aldrichim. Acta* **1982**, *15*, 23.
- [7] a) L. F. Tietze, C. Schneider, *Synlett* **1992**, 755; b) D. A. Evans, M. D. Ennis, J. D. Mathre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1737. Eine andere Möglichkeit der Acylierung ist beschrieben: P. Kocienski, C. Thom, *Synthesis* **1992**, 582.
- [8] L. F. Tietze, J. R. Wünsch, *Synthesis* **1990**, 985. Für die Umsetzung wurde ein (E/Z)-Gemisch von ca. 6:1 eingesetzt. Untersuchungen mit reinen (E)- und (Z)-Allylsilanen 1 haben gezeigt, daß die einfache Diastereoselektivität der Cyclisierung zum Cyclopentanderivat nahezu unabhängig von der Konfiguration der Allylsilangruppe ist; L. F. Tietze, C. Schünke, unveröffentlicht.
- [9] E. Pohl, C. Schünke, L. F. Tietze, *Acta Crystallogr. Sect. C*, im Druck.
- [10] Für die Umsetzung wurde das reine (Z)-Allylsilan eingesetzt, da (E)-Allylsilane eine geringere einfache Diastereoselektivität ergeben. Für die Synthese des entsprechenden Allylsilancarbaldehydes siehe Lit. [5].
- [11] M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, E. Pohl, C. Schünke, L. F. Tietze, *Acta Crystallogr. Sect. C*, eingereicht.
- [12] a) L. F. Tietze, A. Montenbruck, C. Schneider, *Synlett* **1994**, 509; b) D. A. Evans, D. A. Evrard, S. D. Rychnovsky, T. Früh, W. G. Whittingham, K. M. DeVries, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1189; c) R. E. Damon, G. M. Coppola, *ibid.* **1990**, *31*, 2849; d) T. D. Penning, S. W. Djuric, R. A. Haack, V. J. Kalish, J. M. Miyashiro, B. W. Rowell, S. S. Yu, *Synth. Commun.* **1988**, *20*, 307; e) D. A. Evans, M. D. Ennis, J. D. Mathre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1737; f) J. I. Levin, E. Turos, S. M. Weinreb, *Synth. Commun.* **1982**, *12*, 989.
- [13] L. F. Tietze, C. Schneider, A. Montenbruck, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1031; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 980.
- [14] D. A. Evans, K. T. Chapman, D. T. Hung, A. T. Kawaguchi, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1184.
- [15] Untersuchungen zur Struktur von Addukten aus Lewis-Säuren und Carbonylverbindungen: a) S. Castellino, W. J. Dwight, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2986; b) S. E. Denmark, N. G. Almstead, *ibid.* **1993**, *115*, 3133; c) M. A. McCorkick, Y.-D. Wu, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3330; d) S. Shambayati, W. E. Crowe, S. L. Schreiber, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 256.
- [16] Untersuchungen zur stereoselektiven Protonierung von Enolaten: a) C. Fehr, J. Galindo, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1888; b) N. Krause, *ibid.* **1994**, *106*, 1845 bzw. **1994**, *33*, 1764; c) A. Yanagisawa, T. Kurabayashi, T. Kikuchi, H. Yamamoto, *ibid.* **1994**, *106*, 129 bzw. **1994**, *33*, 107; d) E. Vedejs, N. Lee, S. T. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2175; e) T. Haubenreich, S. Hüning, H.-J. Schulz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 398; f) F. Rehders, D. Hoppe, *Synthesis* **1992**, 859.

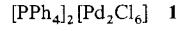
Salze von $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Se}_2\text{N}_2)\text{Cl}_6]^{2-}$, die ersten Addukte von Diselenodinitrid^{**}

Paul F. Kelly* und Alexandra M. Z. Slawin

Das anhaltende Interesse an der Schwefel-Stickstoff-Chemie wird durch die Vielfalt der beteiligten Verbindungen und durch ihre bemerkenswerten und häufig einzigartigen Eigenschaften angeregt^[1]. Mit der Synthese von Selenanaloga vieler Schwefel-Stickstoff-Systeme^[2] hat sich dieses Forschungsgebiet in den letzten Jahren schrittweise erweitert. Auf den ersten Blick scheint es sich hierbei um eine triviale chemische Änderung zu handeln, doch ist die Herstellung solcher Verbindungen in der Praxis mit großen Schwierigkeiten verbunden – nicht zuletzt deswegen, weil das Edukt der Wahl, Se_4N_4 , stark explosiv ist. Trotz dieser Hindernisse wurden eine Reihe entsprechender Verbindungen synthetisiert, darunter sowohl $(\text{Se}_3\text{N}_2)^{2+}$ und Se_4N_2 als auch Komplexe mit einer Vielzahl von Se-N-Liganden^[3–5].

Wie die Reaktionen, die zu diesen Verbindungen führen, erkennen lassen, ähnelt wahrscheinlich die Chemie von Se-N-Verbindungen der von S-N-Verbindungen viel stärker als bisher angenommen. Ein Gebiet, auf das diese Behauptung allerdings nicht zutrifft, ist die Synthese von Se_2N_2 und $(\text{SeN})_x$. Wir liefern hier den ersten schlüssigen Beweis für die Existenz der ersteren Verbindung in Form eines Palladium-Addukts.

Die Reaktion einer Suspension von Se_4N_4 in CH_2Cl_2 mit dem Salz **1**, das ein Pd^{II} -Dimer als Anion enthält, in einem Ein-



schlußrohr bei 100°C ergibt eine dunkle Lösung, aus der sich durch langsames Eindiffundieren von Ether orange Kristalle züchten lassen. Wie eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, handelt es sich bei diesem Produkt um das Salz **2a** (Abb. 1)^[6]. Das

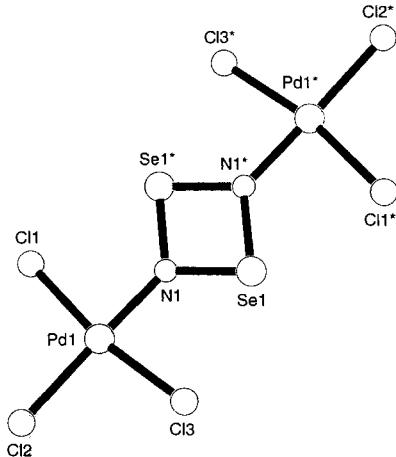
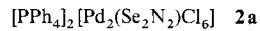


Abb. 1. Struktur des $[\text{Pd}_2(\text{Se}_2\text{N}_2)\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anions in **2a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Pd1-Cl2 2.286(1), Pd1-Cl3 2.289(2), Pd1-Cl1 2.310(2), Pd1-N(1) 1.946(4), N1-Se1 1.779(4), N1-Se1^* 1.804(5); N1-Pd1-Cl1 83.6(1), N1-Pd1-Cl1 85.6(1), Pd1-N1-Se1 130.6(3), Pd1-N1-Se1^* 130.8(2), Se1-N1-Se1 98.6(2), N1-Se1-N1^* 81.4(2).

[*] Dr. P. F. Kelly, A. M. Z. Slawin

Department of Chemistry

Loughborough University of Technology

GB-Loughborough LE11 3TU (Großbritannien)

E-mail: P.F.KELLY@LUT.AC.UK

[**] Wir danken Johnson Matthey für die Überlassung von Edelmetallen.

planare Anion in **2a** (die größte Abweichung aus der mittleren Ebene zeigt Cl2 mit 0.02 Å) enthält das erste bekannte Beispiel für einen zweizähnigen, neutralen Se_2N_2 -Liganden. Letzterer weist eine mittlere Se-N-Bindungslänge von 1.79 Å auf, die nahezu identisch mit derjenigen in Se_4N_4 ist^[7]. Im Gegensatz dazu ist die mittlere Bindungslänge im Schwefelanalogon von **2a** mit 1.65 Å deutlich länger als in S_4N_4 (1.62 Å), jedoch gleich derjenigen in freiem S_2N_2 ^[8].

Diese Bindungslängen sind bei **2a** nicht äquivalent, worin eine leichte Asymmetrie des Gesamt moleküls zum Ausdruck kommt. Diese Asymmetrie kann auf die unterschiedlichen N1-Pd-Cl-Winkel an jedem der beiden Palladiumatome zurückgeführt werden. Für Cl1 beträgt dieser Winkel 85.6° , für Cl3 dagegen nur 83.6° (diese beträchtliche Abwinkelung beider Chloratome in Richtung Se_2N_2 -Einheit entspricht einem auch bei S_2N_2 -Addukten häufig beobachteten Effekt)^[19]. Es scheint somit, als ob die etwas unterschiedliche Stärke der Wechselwirkungen zwischen Cl1-Se1* und Cl3-Se1 einen Unterschied zwischen den Abständen N1-Se1* und N1-Se1 nach sich zieht. Wie ein Blick auf die Packung in Kristallen von **2a** zeigt, liegt zwischen benachbarten Anionen eine Cl3-Cl3*-Wechselwirkung mit einem Abstand von ca. 3.5 Å vor (Abb. 2). Vermutlich ist

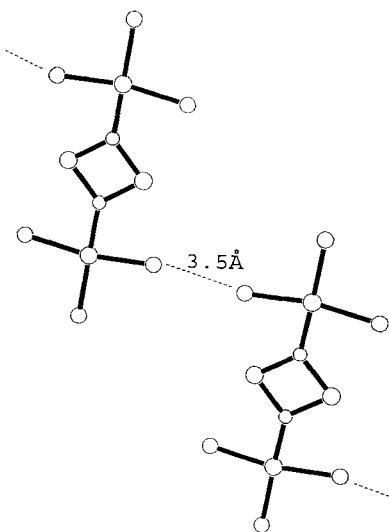
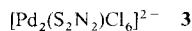


Abb. 2. Dichte Annäherung der Anionen in Kristallen von **2a**.

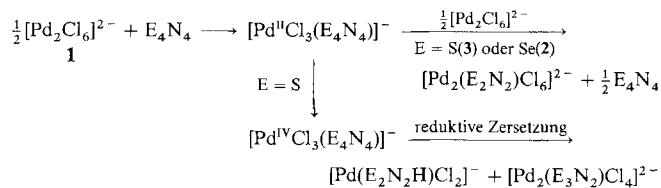
dies die eigentliche Ursache für die Asymmetrie im Anion; Cl3 wird dabei wahrscheinlich von Cl3* „abgestoßen“, so daß es sich dem ihm direkt benachbarten Selenatom nähert. Diese Effekte bei Pd1 finden sich analog auch bei Pd1*; das Gesamt molekül weist dementsprechend ein Symmetriezentrum auf.

Die Reaktion liefert **2a** in einer akzeptablen Ausbeute (ca. 20%); interessanterweise scheint es das einzige kristallisierbare Produkt zu sein. Dies steht in auffälligem Gegensatz zu der analogen Reaktion von S_4N_4 mit **1**, die eine Reihe von Spezies liefert, unter anderem sowohl das S_2N_2 -Addukt **3** (das isostruk-



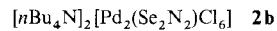
turell mit dem Anion in **2a** ist) als auch $[\text{Pd}_2(\text{S}_2\text{N}_2)\text{Cl}_4]^{2-}$ und $[\text{Pd}(\text{S}_2\text{N}_2\text{H})\text{Cl}_2]^-$, die beide leicht kristallisieren^[8, 10]. Daraus kann auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen in beiden Fällen geschlossen werden. Für S_4N_4 haben wir bereits einen

Verlauf über die einleitende Bildung eines $\text{Pd}^{\text{II}}\text{-S}_4\text{N}_4$ -Addukts, $[\text{Pd}(\text{S}_4\text{N}_4)\text{Cl}_3]^-$, vorgeschlagen, das dann entweder mit weiterem **1** zu **3** reagieren oder über einen Redoxprozeß in einen instabilen Pd^{IV} -Komplex mit dreizähnigem $[\text{S}_4\text{N}_4]^{2-}$ -Liganden umgewandelt werden kann. Letzterer wiederum zersetzt sich zu den beiden anderen isolierten Verbindungen. Im Falle von Se_4N_4 ist möglicherweise der letztgenannte Redoxprozeß ungünstig, so daß ausschließlich das Se_2N_2 -Addukt gebildet wird (Schema 1). Bemerkenswerterweise ergeben Reaktionen, die erfahrungsgemäß zu Komplexen von $[\text{S}_4\text{N}_4]^{2-}$ führen, mit Se_4N_4 völlig andere Produkte^[5].



Schema 1. Mögliche Mechanismen für die Reaktion von E_4N_4 ($E = S$ oder Se) mit $[Pd_2Cl_6]^{2-}$.

Diese Reaktion lässt sich auch auf $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$ -Salze mit anderen Kationen als in **1** ausdehnen. So reagiert $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$ unter ähnlichen Bedingungen zu **2b**. In diesem Fall kann das Pro-



dukt in Form gut ausgebildeter Nadeln isoliert werden, wenn eine CH_2Cl_2 -Lösung des Salzes ca. 12 h gekühlt wird (eine gemeinsame Eigenschaft beider Salze ist ihre überraschend schlechte Löslichkeit, die zu Problemen bei der Messung von ^{77}Se -NMR-Spektren der Verbindungen geführt hat). Wie bei der Synthese von **2a** zeigt auch hier eine IR-spektroskopische Untersuchung, daß es sich bei dem unlöslichen Rückstand der Reaktion hauptsächlich um Se_4N_4 handelt.

Die Ausbeute von dem auf diesem Weg hergestellten **2b** ist mit 33 % wesentlich höher als die von **2a**. Interessanterweise steigt bei einer Änderung des Molverhältnisses der Reaktanten (Se_4N_4 :Pd-Salz) auf 1:1 die Ausbeute auf 53 % (bezogen auf Pd). Dieses Molverhältnis führt also zu einer deutlich effizienteren Umsetzung; die Beobachtung ist insofern mit dem Mechanismus in Schema 1 in Einklang, als beim Vorliegen nur des einen Reaktionsweges für Se_4N_4 ein effizienter Ablauf bei einer Gesamtstöchiometrie von 1:1 möglich wäre (bei S_4N_4 wäre aufgrund der Existenz der beiden konkurrierenden Reaktionswege, von denen einer nicht zur Freisetzung von S_4N_4 führt, ein höheres Verhältnis erforderlich; sogar bei einem Verhältnis 2:1 am Ende der Reaktion ist nur sehr wenig S_4N_4 übrig). Es ist jedoch unklar, warum das Vorliegen von Se_4N_4 im Überschuß zu einer Senkung der Ausbeute von **2b** führen sollte.

Das IR-Spektrum (KBr-Platten, Perkin-Elmer-2000R-Spektrometer) von **2b** ist informativer als das von **2a**, da weniger starke Kationenschwingungen auftreten. Neben einer Metall-Halogen-Streckschwingung bei 334 cm^{-1} beobachtet man eine Bande bei 777 cm^{-1} . Es handelt sich dabei um eine $\nu(\text{Se-N})$ -Streckschwingung analog zu der $\nu(\text{S-N})$ -Streckschwingung, die bei **3** bei 877 cm^{-1} beobachtet wird; einen ähnlichen Frequenzunterschied findet man zwischen den Banden von S_4N_4 ($927, 700, 548\text{ cm}^{-1}$) und Se_4N_4 ($788, 570, 425\text{ cm}^{-1}$)^[71]. Im Gegensatz zum Spektrum von **3**, bei dem die S-N- und die Pd-Cl-Streckschwingung von ähnlicher Intensität sind, ist bei **2b** die Se-N-Bande deutlich schwächer. Bei **3** beobachtet man eine weitere Bande bei 436 cm^{-1} ; im Spektrum von **2b** ist keine entsprechende Bande zu erkennen.

chende Schwingung zu beobachten, doch könnte sie unter der Pd-Cl-Schwingung verborgen sein.

Trotz der Risiken, die mit ihrer Herstellung verbunden sind, sind **2a** und **2b** recht stabil, wenn sie einmal gebildet sind. Die Chancen für die Herstellung von freiem Se_2N_2 , möglicherweise über eine Eliminierung aus dem Addukt (wie sie beispielsweise für S_2N_2 ausgehend von Addukten mit AlCl_3 beobachtet wurde^[11]), und somit auch von $(\text{SeN})_x$ stehen folglich gut. Dieser Weg könnte sich tatsächlich als der erfolgversprechendste Weg zu dem erwähnten Polymer $(\text{SeN})_x$ erweisen, das sich bis jetzt der Synthese entzogen hat (was vor allem der Nichtflüchtigkeit von Se_4N_4 und der daraus resultierenden Untauglichkeit für eine Spaltung in der Gasphase analog derjenigen von S_4N_4 zu S_2N_2 zuzuschreiben ist)^[12].

Experimentelles

Die Salze mit den $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$ -Anionen und Se_4N_4 wurden wie beschrieben hergestellt, wobei letzteres hochexplosiv ist und extrem vorsichtig gehandhabt werden muß [10, 13].

2a: Festes Se_4N_4 (150 mg, 0.4 mmol) wurde zu einer Lösung von 1 (222 mg, 0.2 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) in einem dickwandigen Reaktionsrohr gegeben, das mit einer fettfreien Young-Schliffverbindung versehen war. Das Gemisch wurde unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt, und es wurde weiteres CH_2Cl_2 bis knapp unter den Ansatz des Schliffs zugegeben. Anschließend wurde das Rohr verschlossen und in ein auf 100 °C vorgeheiztes Ölbad getaucht. Nach etwa einstündigem ständigen Rühren bestand das Gemisch aus einer dunklen Lösung und einem dunklen, suspendierten Feststoff. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung an Luft durch Celite filtriert und auf 2 mL eingeeengt; Überschichten mit Ether und anschließende langsame Diffusion ergab eine größere Menge gut ausgebildete, dunkelorange Kristalle von **2a**. Ausbeute 48 mg (20%).

2b: Dieses Salz wurde ähnlich wie **2a** durch Reaktion von Se_4N_4 (100 mg, 0.27 mmol) mit $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$ (122 mg, 0.14 mmol) in CH_2Cl_2 bei 100 °C hergestellt (Reaktionsdauer 1.5 h). Das erhältene Gemisch wurde filtriert und im Vakuum auf ca. 10 mL eingeeengt. Nun wurde die Lösung erhitzt, um alle Feststoffe wieder zu lösen, und anschließend ca. 12 h bei –20 °C aufbewahrt, was eine größere Menge von orangen Nadeln ergab. Diese wurden von der Mutterlauge abgetrennt und wieder in CH_2Cl_2 (50 mL) gelöst; die Lösung wurde durch Celite filtriert und zur Trockne eingeeengt, wobei ein orangefarbener Feststoff zurückblieb (Ausbeute 44 mg). Eine zusätzliche kleine Menge unreiner Kristalle wurde durch Eingehen der Mutterlauge erhalten; die Umkristallisation dieser Kristalle lieferte weitere 4 mg des reinen Produkts (Gesamtausbeute 48 mg, 33 % bezogen auf Pd).

Die Reaktion zwischen $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$ und Se_4N_4 im Molverhältnis 1:1 wurde in der gleichen Weise durchgeführt, wobei jedoch nur die Hälfte der Menge an Se_4N_4 eingesetzt wurde (50 mg, 0.135 mmol). Gesamtausbeute an **2b** 78 mg (53 % bezogen auf Pd).

Eingegangen am 9. Januar,
veränderte Fassung am 27. April 1995 [Z 7609]

Stichworte:

Heterocyclen · Nitride · Selenverbindungen

- [1] a) H. G. Heal, *The Inorganic Heterocyclic Chemistry of Sulphur, Nitrogen and Phosphorus*, Academic Press, 1980; b) *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry: Sulfur-Nitrogen Compounds (Part 2)*, Springer, Berlin, 1985.
- [2] „The Chemistry of Inorganic Ring Systems“: T. M. Klapötke, *Stud. Inorg. Chem.* **1992**, *14*, 409.
- [3] E. G. Awere, J. Passmore, P. S. White, T. Klapötke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1415.
- [4] K. Dehncke, F. Schmuck, K. F. Köhler, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 577.
- [5] P. F. Kelly, J. D. Woollins, *Chem. Soc. Rev.*, **1992**, 245.
- [6] Kristalldaten von **2a**: $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Cl}_6\text{P}_2\text{N}_2\text{Se}_2\text{Pd}_2$, $M = 1290.24$; triklin, $a = 9.786(2)$, $b = 14.456(3)$, $c = 9.582(2)$ Å, $\alpha = 107.89(2)$, $\beta = 95.79(2)$, $\gamma = 81.72(2)$ °; $V = 1274.2(5)$ Å³, Raumgruppe P1 (Nr. 2), $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.68$ g cm^{–3}, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 110.8$ cm^{–1}. Alle Messungen wurden auf einem Rigaku-AFC7S-Diffraktometer durchgeführt (Graphit-monochromatisierte $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, ω -2- θ -Scan-Methode bis zu einem 2 θ -Höchstwert von 120.4°. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur angewandt, die zu Transmissionsfaktoren von 0.67 bis 1.00 führte. Die Struktur wurde mit Schweratom-Patterson-Methoden gelöst und mit Hilfe von Fourier-Methoden erweitert; dabei wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert bis $R = 0.034$, für 2894 beobachtete Reflexe ($I > 3\sigma(I)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [7] H. Folkerts, B. Neumüller, K. Dehncke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1011.
- [8] P. F. Kelly, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *Polyhedron*, **1991**, *10*, 2337.
- [9] Siehe beispielsweise U. Thewalt, M. Burger, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 634.
- [10] V. C. Ginn, P. F. Kelly, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 963.
- [11] H. W. Roesky, J. Anhaus, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3682.
- [12] G. Wolmershäuser, G. R. Brulet, G. B. Street, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3586.
- [13] J. Adel, C. Ergezinger, R. Figge, K. Dehncke, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 639.

σ-Metathese als entscheidender Schritt für die Übergangsmetall-katalysierte Bildung von Ameisensäure aus Kohlendioxid und Wasserstoff? – Eine ab-initio-Untersuchung**

François Hutschka, Alain Dedieu* und Walter Leitner

Die homogenkatalytische Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäure ist Gegenstand aktueller experimenteller Untersuchungen^[1–3]. Hydridorhodium(I)-Komplexe sind hierbei sehr effektive Katalysatoren^[1–2]. Man geht davon aus, daß der Katalysecyclus mit der Insertion des CO_2 -Moleküls in die Metall-Wasserstoff-Bindung beginnt. Solche Insertionsreaktionen sind experimentell und theoretisch gut belegt^[4, 5]. Über die weiteren Schritte weiß man nur wenig. In den beiden neuesten Arbeiten auf diesem Gebiet wird eine Abfolge von Rh^I- und Rh^{III}-Zwischenstufen diskutiert.

Als Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden hierbei $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\text{BF}_4^-$ (nbd = Norbornadien)^[2] sowie $[\{\text{Rh}(\text{cod})(\mu\text{-H})\}_4]$ und $[\{\text{Rh}(\text{cod})(\mu\text{-Cl})\}_2]$ (cod = 1,5-Cyclooctadien) in Gegenwart des zweizähnigen Phosphanliganden $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$ ^[1a, 1d]. Im ersten Fall soll das Dihydridorhodium(III)-Kation $[\text{Rh}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3(\text{H})_2(\text{Solvans})]^+$ die katalytisch aktive Spezies sein, und die Bildung eines Hydridoformatorrhodium(III)-Kations durch CO_2 -Insertion konnte nachgewiesen werden. Reduktive Eliminierung von Ameisensäure und anschließende oxidative Addition von H_2 wurden als Einzelschritte zur Rückbildung des Dihydridorhodium(III)-Kations vorgeschlagen. Im zweiten, sehr viel effektiveren System soll die neutrale Verbindung $[(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2)\text{Rh}(\text{H})]$ durch Insertion von CO_2 den Katalysecyclus einleiten. Der nächste Schritt wäre die oxidative Addition von H_2 an die Formiatorrhodium(I)-

[*] Dr. A. Dedieu, F. Hutschka
Laboratoire de Chimie Quantique, UPR 139 du CNRS
Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 88 61 2085
E-mail: dedieu@quantix.u-strasbg.fr

Dr. W. Leitner^[1+]
Max-Planck-Gesellschaft
Arbeitsgruppe CO_2 -Chemie an der Universität Jena

[+] Neue Adresse:
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil durch das französisch-deutsche PROCOPE-Projekt gefördert (Nr. 94132). Die Rechnungen wurden auf IBM RS 6000-Workstations (Laboratoire de Chimie Quantique, Strasbourg; Institut du Développement et de Ressources en Informatique Scientifique IDRIS, Orsay) und auf DEC 3000/600S-Workstations (Centre Universitaire Régional de Ressources Informatiques CURRI, Strasbourg) durchgeführt. Den Mitarbeitern von IDRIS und CURRI danken wir für die Zusammenarbeit. Wir danken Dr. L. Padel und Frau Fersing für technische Unterstützung.