

isotropen thermischen Parametern, Wasserstoffatome auf berechneten Positionen [$d(C-H) = 0.95 \text{ \AA}$, $d(N-H) = 0.87 \text{ \AA}$] mit $U_H = 0.081 \text{ \AA}^2$ (für **5a**) bzw. $B_H = 1.3 B_{\text{eq},C}$ (für **8**), die Position des Carboxylat-Wasserstoffatoms in **5a** wurde nicht bestimmt. $R = 3.88$ [6.75], $R_w = 3.74$ [9.71] für 2087 [1630] Struktur faktoren mit $I \geq 2\sigma(I)$ [$F_o^2 \geq 3\sigma(F_o^2)$] und 155 [262] Variable. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59134 angefordert werden.

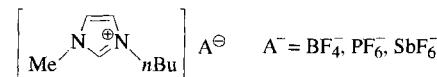
- [13] a) E. Block in *The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and Their Sulfur Analogues* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, 1980, Supplement E, S. 587ff, zit. Lit.; b) A. Ferretti, *Org. Synth.* **1962**, 42, 54.
- [14] A. Kotoglu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 390, 195.
- [15] H. Köpf, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 134.
- [16] H. Köpf, T. Klapötke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1192.
- [17] Korrekte Elementaranalysen für **H₆-2**: $\{[(C_5H_5)_2Ti]\}_3(2)$ und **9**. Ausgewählte spektroskopische Daten für $\{[(C_5H_5)_2Ti]\}_3(2)$: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1647, 1517 (s, CO); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.91 (t, 3H; NH), 7.65 (d, 3H; Ar-H), 7.52 (d, 3H; Ar-H), 7.37 (s, 3H; Ar-H), 7.20 (t, 3H; Ar-H), 6.05 (s, br, 30H; C₅H₅), 4.60 (d, 6H; CH₂); FAB-MS (Anionen): m/z : 1196 [(M - H)⁻], 955 [(M - (C₅H₅)₂TiS₂)⁻]. Für **H₆-2**: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2526 (m, SH), 1636, 1522 (s, CO); ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]DMSO): δ = 9.22 (t, 3H; NH), 7.51 (d, 3H; Ar-H), 7.35 (d, 3H; Ar-H), 7.25 (s, 3H; Ar-H), 7.02 (t, 3H; Ar-H), 5.7 (s, br, 6H; SH). - **9**: FAB-MS (Anionen): m/z : 760 [(M - H)⁻], die experimentell gemessene Isotopenverteilung entspricht der berechneten Verteilung; UV/Vis (CH₃OH, % T): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 14800 (42), 24000 (13), vergleiche mit [Mo(S₂C₂H₆)₃]: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 14640 und 22990 [18].
- [18] M. Kawashima, M. Koyama, T. Fujinaga, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, 38, 801.

Flüssige 1,3-Dialkylimidazoliumsalze als Lösungsmittel für die Katalyse in Zweiphasensystemen: durch Rhodiumkomplexe katalysierte Hydrierung, Isomerisierung und Hydroformylierung von Alkenen **

Yves Chauvin*, Lothar Mußmann und Hélène Olivier

Die homogene Katalyse bietet bezüglich Aktivität und Selektivität entscheidende Vorteile gegenüber der heterogenen^[1], jedoch bereitet die Abtrennung der Produkte vom Katalysator bei der industriellen Anwendung oft Schwierigkeiten. Ein möglicher Ausweg ist, einen Homogenkatalysator zu „heterogenisieren“, d. h. entweder an einem Träger zu verankern oder die Katalyse in einem Flüssig/flüssig-Zweiphasensystem durchzuführen. So gelingt die durch Rhodium- und Rutheniumkomplexe katalysierte Hydrierung und Hydroformylierung ungesättigter Substrate in wäßrig/organischen Systemen^[2]. Diese Systeme bieten viele Vorteile, jedoch laufen die Reaktionen mit niedrigen Geschwindigkeiten ab, da Wasser organische Substrate nur schlecht zu lösen vermag. Ihre Verwendung ist zudem auf wasserstabile Liganden und Katalysatoren beschränkt, da Wasser ein stark koordinierendes protisches Lösungsmittel ist. Kürzlich wurden unpolare Perfluorkohlenwasserstoffe als nichtwässrige Phase für die katalytische zweiphasige Hydroformylierung von Olefinen vorgeschlagen, jedoch sind zum Lösen der Rhodiumkomplexe in der „fluorierten“ Phase spezielle fluorierte Liganden erforderlich^[3].

Unser hier vorgestelltes Verfahren beruht auf der Verwendung von bei Raumtemperatur ionischen Flüssigkeiten auf der Basis von 1-n-Butyl-3-methylimidazolium(BMI⁺)-Salzen^[4] (Schema 1) als nichtwässrigen Lösungsmitteln für die Rh-kata-



Schema 1. Verwendete BMI⁺-Salze.

lysierte zweiphasige Hydrierung, Isomerisierung und Hydroformylierung ungesättigter Substrate. Die Katalysatoren können in diesen Lösungsmitteln entweder wegen ihres ionischen Charakters oder wegen polar modifizierter Liganden „immobilisiert“ werden. Wir haben aus dem breiten Spektrum ionischer Flüssigkeiten die mit den nichtnucleophilen Anionen PF₆⁻, SbF₆⁻, BF₄⁻ und CuCl₂⁻ ausgewählt, da sie leicht herzustellen und zu handhaben sowie luft- und wasserstabil sind^[5]. Da ionische Flüssigkeiten geladene Spezies lösen können, haben wir sie zunächst bei der Hydrierung von Pent-1-en mit dem Osborn-Komplex **1** als kationischer Katalysatorvorstufe eingesetzt^[6].

[Rh(nbd)(PPh₃)₂] PF₆ **1**, nbd = Norbornadien

Die Reaktion ist stark lösungsmittelabhängig (Tabelle 1). Obwohl sich die Reaktanten wie erwartet nur begrenzt in der

Tabelle 1. Rh-katalysierte Hydrierung von Pent-1-en [a].

Nr.	Lösungsmittel	Umsatz [%] Pent-1-en	Ausbeute [%]		TOF [min ⁻¹][b]
			Pantan	Pent-2-en	
1 [c]	Aceton	99	38	61	0.55
2	BMI ⁺ SbF ₆ ⁻	96	83	13	2.54
3	BMI ⁺ PF ₆ ⁻	97	56	41	1.72
4	BMI ⁺ BF ₄ ⁻	10	5	5	0.15
5 [d]	BMI ⁺ Cl ⁻ :CuCl	18	0	18 (98% cis)	0
6 [e]	BMI ⁺ PF ₆ ⁻	99	25	74	0.73

[a] 1: 0.05 mmol, Pent-1-en: 18.4 mmol, Lösungsmittel: 4 mL, $T = 30^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 0.1 \text{ MPa}$, $t = 2 \text{ h}$. [b] Die Umsatzgeschwindigkeit (turnover frequency, TOF) ist als Mol(Pantan) pro Mol(Rhodium) und min definiert. [c] 10 mL Aceton, 9.2 mmol Pent-1-en. [d] Das geschmolzene Salz wurde aus 1.5 Äquiv. CuCl und 1 Äquiv. BMI⁺Cl⁻ erhalten. [e] In Gegenwart von 2 mL Aceton.

polaren Phase lösen, sind die Hydriergeschwindigkeiten in BMI⁺SbF₆⁻ fast fünfmal höher (Tabelle 1, Nr. 2) als bei der homogenen Reaktion in Aceton (Tabelle 1, Nr. 1). Trägt man die Produktverteilung als Funktion der Zeit auf, wird als Konkurrenzreaktion die schnelle Isomerisierung von Pent-1-en aufgedeckt. Die Bildung von Pent-2-en beeinträchtigt die Hydriergeschwindigkeit jedoch nicht merklich (Abb. 1).

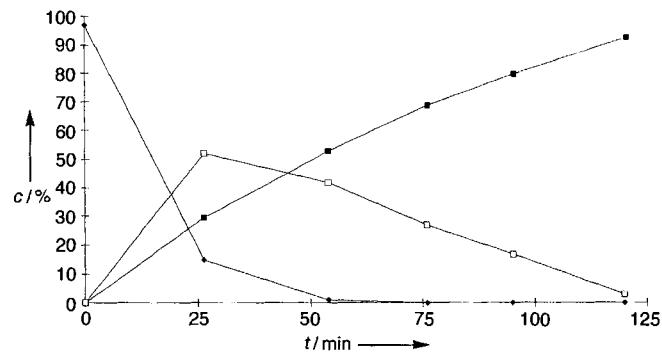


Abb. 1. Zeitliche Änderung der Produktverhältnisse bei der durch **1** in BMI⁺SbF₆⁻ katalysierten Hydrierung und Isomerisierung von Pent-1-en. (●) Pent-1-en, (□) cis-trans-Pent-2-en, (■) Pantan.

[*] Dr. Y. Chauvin, Dr. L. Mußmann, H. Olivier

Institut Français du Pétrole
Boîte Postale 311, F-92506 Rueil-Malmaison (Frankreich)
Telefax: Int. +33 1 47 52 60 55
E-mail: chauvin@irvax1.ifp.fr

[**] Wir danken Aurore Calmels für ihre Hilfe.

In $\text{BMI}^+\text{PF}_6^-$ (Tabelle 1, Nr. 3) ist die Umsatzgeschwindigkeit geringer, ein nicht leicht zu verstehender Effekt. Einerseits beeinflußt die Natur des mit dem kationischen Rh-Katalysator verknüpften Anions die Geschwindigkeit einer Hydrierung normalerweise nicht^[6], andererseits haben erste Experimente gezeigt, daß die Löslichkeit von Pent-1-en im SbF_6^- -Salz doppelt so hoch ist wie im PF_6^- -Salz. Im Falle des mit Wasser mischbaren $\text{BMI}^+\text{BF}_4^-$, das nicht vollständig gereinigt werden kann, wird die niedrigere Aktivität auf die Anwesenheit von Spuren des stark koordinierenden Chlorid-Ions im Salz zurückgeführt (Tabelle 1, Nr. 4).

In krassem Gegensatz zu den übrigen Ergebnissen steht die Beobachtung, daß in der aus BMI^+Cl^- und CuCl (1:1.5) hergestellten ionischen Flüssigkeit nur die Isomerisierung zu *cis*-Pent-2-en abläuft, und zwar mit einer Selektivität von 98% (Tabelle 1, Nr. 5). Die Selektivität der Reaktion kann also stark durch die Natur des Anions beeinflußt werden.

Gibt man zu $\text{BMI}^+\text{PF}_6^-$ geringe Mengen eines koordinierenden Lösungsmittels (Aceton, Tabelle 1, Nr. 6), verlangsamt sich die Reaktionsgeschwindigkeit.

Auch konjugierte Diolefine wie Cyclohexa-1,3-dien **2** und 2-Methylbuta-1,3-dien **3** können hydriert werden. Dies ist um so interessanter als Diolefine in ionischen Flüssigkeiten löslicher sind als die entsprechenden Monoolefine (z.B. ist **2** in $\text{BMI}^+\text{SbF}_6^-$ fünfmal löslicher als Cyclohexen), was möglicherweise zu einer höheren Selektivität der Hydrierung führt.

Mit **1** als Katalysatorvorstufe in $\text{BMI}^+\text{SbF}_6^-$ erhält man unter den in Tabelle 1 genannten Reaktionsbedingungen aus **2** Cyclohexen mit einer Selektivität von 98% und einem Umsatz von 96%. Die Aktivität (TOF = 3.2 min^{-1}) ist mit der in organischen Lösungsmitteln vergleichbar. Werden im Komplex **1** die Triphenylphosphanliganden durch den chelatisierenden Liganden 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) ersetzt, erhält man die Katalysatorvorstufe $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{dppe})]\text{PF}_6^-$, die die Hydrierung von **3** katalysiert (TOF = 3.1 min^{-1}). Man erhält wie bei der homogenen Reaktion eine Mischung aus 2-Methylbut-1-en (22%), 3-Methylbut-1-en (10%) und 2-Methylbut-2-en (23%)^[7].

Alle in den Experimenten eingesetzten ionischen Lösungen, die den Katalysator enthalten, können wiederverwendet werden; der Verlust an Rhodium ist vernachlässigbar (weniger als 0.02%; unter der Nachweisgrenze). Anders als bei dem 1991

beschriebenen wäßrigen Zweiphasensystem^[2d] werden hier keine stabilen Emulsionen gebildet.

Die asymmetrische Hydrierung von α -Acetamidoziimtsäure (3 mmol in 8 mL *i*PrOH) zu (*S*)-Phenylalanin mit 64% ee gelingt mit einer Lösung aus 0.03 mmol des chiralen kationischen Komplexes $[\text{Rh}(\text{cod})((\text{---}))\text{diop}]\text{PF}_6^-$ (*cod* = Cycloocta-1,3-dien) in 4 mL $\text{BMI}^+\text{SbF}_6^-$. Das Produkt konnte quantitativ isoliert und die ionische Flüssigkeit anschließend wieder eingesetzt werden.

In Analogie zur homogenen Katalyse haben wir zunächst ein Gleichgewicht zwischen einem kationischen Rh-Dihydridokomplex, der zur Hydrierung führt, und einem ungeladenen Monohydridokomplex, der sowohl die Hydrierung als auch die Isomerisierung bewirkt, angenommen [Gl. (a)]. Überraschenderweise wird jedoch durch Zugabe zweier Äquivalente der Säure HPF_6^- (60% in Wasser) zu dem aktiven Rh-Katalysator in $\text{BMI}^+\text{SbF}_6^-$ weder durch Verschieben des Gleichgewichts zum



kationischen Dihydridokomplex die Isomerisierung unterdrückt noch verringert sich die Hydrieraktivität. Die direkte Charakterisierung der aktiven Spezies in diesen Medien ist nicht einfach. Wird der orangefarbene Komplex **1** mit molekularem Wasserstoff aktiviert, bildet sich eine braune Lösung. Gaschromatographisch findet man in der organischen Phase Norbornan. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der $\text{BMI}^+\text{SbF}_6^-$ -Lösung zeigt ein Dublett bei $\delta = 40.6$ [${}^1J_{\text{Rh},\text{p}} = 103 \text{ Hz}$], das auf die Bildung eines symmetrischen Rh-Hydrids hindeutet.

Da ionische Flüssigkeiten bevorzugt kationische Spezies stabilisieren und den Rh-Komplex nicht solvatisieren, nehmen wir an, daß der maßgebliche aktive Katalysator ein kationischer, nichtsolvatisierter Rh-Dihydridokomplex mit zwei freien Koordinationsstellen ist (vgl. den negativen Einfluß von Aceton: Tabelle 1, Nr. 6). Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel einer zweiphasigen Hydrierungsreaktion, bei der ein aktiver Rhodiumkatalysator in einer polaren Phase ohne einen eigens entworfenen Liganden „immobilisiert“ wird.

Die Hydroformylierung von Pent-1-en in unserem Zweiphasensystem gelingt ebenfalls, da Hexanale in ionischen Flüssigkeiten nur wenig löslich sind. Erste Experimente mit dem ungeladenen System $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]\text{PPh}_3$ als Katalysatorvorstufe ergaben eine hohe katalytische Aktivität in $\text{BMI}^+\text{BF}_4^-$ (TOF = 333 h^{-1} , Tabelle 2, Nr. 2). Auch bei dieser Reaktion kann die

Tabelle 2. Rh-katalysierte Hydroformylierung von Pent-1-en [a].

Nr.	Lösungsmittel	Ligand	Rh/P	Ausbeute [%]	n/i [b]	TOF [h^{-1}] [c]
1	Toluol	PPh_3	0.106	95	2	297
2	$\text{BMI}^+\text{PF}_6^-$	PPh_3	0.106	99	3	333
3 [d]	$\text{BMI}^+\text{PF}_6^-$	tppms	0.106	16	3.9	59
4 [e]	$\text{EMI}^+\text{BF}_4^-$	tppts	0.33	33	2.8	103

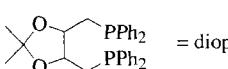
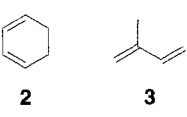
[a] $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$: 0.075 mmol; Pent-1-en: 68 mmol, Lösungsmittel: 4 mL, $T = 80^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2/\text{CO} 1/1) = 2 \text{ MPa}$, $t = 2 \text{ h}$, 2 mL Heptan. [b] n/i = *n*-Aldehyd/*i*-Aldehyd. [c] TOF ist hier als Mol(umgesetztes Pent-1-en) pro Mol(Rhodium) und h definiert. [d] In Gegenwart von 1 mL THF. [e] $p(\text{H}_2/\text{CO} 1/1) = 4 \text{ MPa}$, 5 mL Heptan, 0.2 mL H_2O ; EMI^+ = 1-Ethyl-3-methylimidazolium.

ionische Phase nach dem Abtrennen der organischen Produkte mit nahezu gleicher Aktivität wieder eingesetzt werden. Da jedoch geringe Mengen des aktiven Rh-Katalysators in die organische Phase wandern, muß anders als bei den Hydrierungen die ungeladene $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ -Katalysatorvorstufe im Salz durch einen polaren Liganden immobilisiert werden. Werden die Natriumsalze der monosulfonierten (tppms) und trisulfonierten Triphenylphosphanliganden (tppts) eingesetzt, kann die Extraktion des Rh-Katalysators vollständig vermieden werden. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Katalysen sind mit den Systemen $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ /tppms und $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ /tppts in $\text{BMI}^+\text{PF}_6^-$ bzw. $\text{EMI}^+\text{BF}_4^-$ zwar geringer, man erhält aber dennoch vernünftige TOF-Werte (Tabelle 2, Nr. 3 und 4).

Zur Zeit untersuchen wir modifizierte Phosphite, die in wäßrigen Zweiphasensystemen nicht stabil sind^[8], die aber in diesen nichtwässrigen ionischen Flüssigkeiten vielversprechende Liganden zu sein scheinen.

Experimentelles

Hydrierung: 0.05 mmol **1** wurden in 4 mL geschmolzenem $\text{BMI}^+\text{SbF}_6^-$ gelöst und unter Argon in einen 70-mL-Fischer-Porter-Glaskolben überführt. Argon wurde entfernt, der Wasserstoffdruck auf 0.1 MPa eingestellt und der Katalysator durch 10 min Rühren (Magnetrührer) aktiviert. Nach Druckausgleich wurden 18.4 mmol Pent-1-en über ein Septum zugegeben, der Wasserstoffdruck wieder auf 0.1 MPa eingestellt und die Reaktion gaschromatographisch verfolgt (PONA, $50 \times 0.2 \text{ mm}$). Die obere organische Phase wurde entfernt, der Reaktor mit dem zurückbleibenden geschmolzenen Salz bei 30°C 15–20 min evakuiert und zweimal



mit H₂ geflutet (0.1 MPa). Nach Zugabe von 18.4 mmol Pent-1-en konnte mit dem gleichen geschmolzenen Salz das nächste Experiment durchgeführt werden.

Asymmetrische Hydrierung: α -Acetamidoziominsäure wurde in 5 mL iPrOH gelöst; die Reaktionen wurden sodann wie zuvor beschrieben durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die obere organische Phase bis zur Trockene eingeengt und das Produkt wie in der Literatur beschrieben [9] aufgearbeitet.

Hydroformylierung: Ein mit Glas ausgekleideter 100-mL Edelstahlautoklav wurde mit 0.075 mmol [Rh(CO)₂(acac)] und einer Lösung von 3–10 Äquivalenten des Phosphorliganden in 4 mL der ionischen Flüssigkeit beschickt und mit CO/H₂ (1/1) gereinigt. 68 mmol Pent-1-en und 2 mL Heptan (interner Standard) wurden zugegeben, die Temperatur auf 80 °C erhöht, der Druck (CO/H₂) auf 2 MPa eingestellt und die Lösung sodann gerührt. Die Produktverteilung wurde gaschromatographisch bestimmt.

Eingegangen am 18. August 1995 [Z 8325]

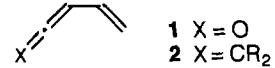
Stichworte: Hydrierungen · Hydroformylierungen · Ionische Flüssigkeiten · Zweiphasenkatalyse

- [1] G. W. Parshall, S. D. Ittel in *Homogeneous Catalysis*, 2. Aufl., Wiley, New York, 1992.
- [2] a) G. E. Kuntz, *CHEMTECH* **1987**, 570; b) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588–1609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524–1544 zit. Lit.; c) E. Wiebus, B. Cornils, *Chem. Ing. Tech.* **1994**, *66*, 916; d) E. Renaud, R. B. Russell, S. Fortier, S. J. Brown, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *419*, 403; e) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, H. Bahrmann, W. Konkol, *J. Mol. Catal.* **1992**, *73*, 191; f) H. Ding, B. E. Hanson, T. Bartik, B. Bartik, *Organometallics* **1994**, *13*, 3761; g) R. T. Smith, R. K. Ungar, L. J. Sanderson, M. C. Baird, *ibid.* **1983**, *2*, 1138; h) B. Cornils, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1709–1711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1575–1577.
- [3] I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **1994**, *266*, 72.
- [4] a) Y. Chauvin, H. Olivier, *CHEMTECH* **1995**, Nr. 26; b) Y. Chauvin, S. Einloft, H. Olivier, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1149.
- [5] J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. De Long, D. Haworth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 229.
- [6] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2134.
- [7] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4450.
- [8] B. Fell, G. Papadogianakis, W. Konkol, J. Weber, H. Bahrmann, *J. Prakt. Chem.* **1993**, *335*, 75.
- [9] R. Glaser, S. Geresh, J. Blumenfeld, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 355.

Eine Studie zur Koordination von Vinylallenen und zu einer Folgereaktion – der neuen Rhodium-katalysierten carbonylierenden [4 + 1]-Cycloaddition

Masahiro Murakami*, Kenichiro Itami und Yoshihiko Ito*

Die Koordination von ungesättigten organischen Molekülen an Übergangsmetalle wird bis heute sowohl experimentell als auch theoretisch intensiv untersucht; η^4 -Komplexe von 1,3-Dienen sind eine wichtige Klasse^[1]. Auch konjugierte Diene, die eine zusätzliche kummulierte Doppelbindung wie Vinylketene 1 ($X = O$) aufweisen, bilden η^4 -Komplexe mit interessanter Struktur und Reaktivität^[2]. Obwohl Vinylallene 2 ($X = CR_2$) ebenso zu dieser Klasse kummulierte Dienverbindungen gehören, ist über ihre η^4 -Komplexe wenig bekannt. Die Beispiele sind auf Carbonyleisen-Komplexe beschränkt, die direkt aus einem Vinylallen^[3] oder einem Phenylallen^[4] sowie indirekt über η^4 -Vinylketen-Komplexe^[5] her-

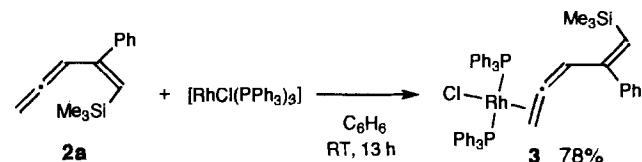


worin. Die Beispiele sind auf Carbonyleisen-Komplexe beschränkt, die direkt aus einem Vinylallen^[3] oder einem Phenylallen^[4] sowie indirekt über η^4 -Vinylketen-Komplexe^[5] her-

* Prof. M. Murakami, Prof. Y. Ito, K. Itami
Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry
Kyoto University, Yoshida, Kyoto 606-01 (Japan)
Telefax: Int. +75/753-5668

gestellt wurden. Im Verlauf unserer eigenen Arbeiten^[6] beschäftigten wir uns mit den Gründen, warum man so wenig über η^4 -Vinylallen-Komplexe weiß. Wir berichten hier über die Synthese von Vinylallenrhodium(I)-Komplexen mit zwei unterschiedlichen Koordinationsweisen – der η^2 -Koordination und der η^4 -Koordination – sowie über eine Folgereaktion: die Rhodium-katalysierte carbonylierende [4 + 1]-Cycloaddition von Vinylallenen. Die Untersuchung der grundlegenden Eigenschaften der (Vinylallen)rhodium-Komplexe hat somit einen Zugang zu einer neuen katalytischen Carbonylierung eröffnet.

Zunächst wurde das am endständigen Allenkohlenstoffatom unsubstituierte **2a** mit [RhCl(PPh₃)₃] in Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei **2a** analog zu den einfachen Allenen einen PPh₃-Liganden ersetzte unter Bildung von **3** in 78% isolierter Ausbeute (Schema 1). Die durch eine Röntgenstruktur-



Schema 1. Synthese des η^2 -(Vinylallen)rhodium-Komplexes **3**. RT = Raumtemperatur.

analyse charakterisierte Molekülstruktur weist die η^2 -Koordination an der terminalen Allen- π -Bindung nach (Abb. 1). Das Rhodiumzentrum ist quadratisch-planar umgeben, und die weniger gehinderte Seite der Allenylgruppe befindet sich *trans* zum Chloratom, wobei die η^2 -Bindungsachse senkrecht zur RhP₂Cl-Ebene steht. Als Konsequenz der η^2 -Koordination weicht die Allenylgruppe von der idealen linearen Anordnung ab (C8–C9–C10 149.6(9) $^\circ$). Wie bereits berichtet^[7, 9], ist die Bindung des Rhodiumatoms zum zentralen Allenkohlenstoffatom C9 (2.015(9) Å) kürzer als die Bindungslänge zum endständigen Allenkohlenstoffatom C10 (2.115(10) Å), was wahrscheinlich den höheren s-Charakter der Orbitalhybridisierung an C9 widerspiegelt.

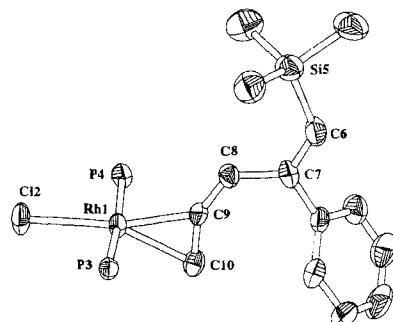


Abb. 1. Die Molekülstruktur von **3** im Kristall. Die Phenylgruppen am Phosphoratom und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet (40% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide) [8].

Anschließend ließ man das am endständigen Allenkohlenstoffatom zweifach Methyl-substituierte **2b** mit [RhCl(PPh₃)₃] reagieren. In deutlichem Unterschied zu **2a** wurden zwei PPh₃-Liganden ersetzt, was zum (η^4 -Vinylallen)rhodium(I)-Komplex **4** als Mischung der *endo*- und *exo*-Isomere führte, die in 44 bzw. 19% isolierter Ausbeute erhalten wurden (Schema 2). Die Struktur von *endo*-**4** wurde röntgenographisch bestimmt