

- $[M + H]^+$, 289 (21) $[M + H - O]^+$, 261 (8) $[M + H - N_2O]^+$. Die Zuordnung der 1H - und ^{13}C -NMR-Signale beruht auf NOE-, $^1H/^{13}C$ -COSY- und selektiven $^1H/^{13}C$ -Entkopplungsexperimenten. Die mit einem Stern markierten Zuordnungen können als vollständiger Satz vertauscht werden.
- [16] Analog wurde das reaktivere 4,4-Dimethoxy-3,5-bis(trifluormethyl)-4H-pyrazol (C. Gerninghaus, A. Kümmel, G. Seitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 733) in siedendem Chlorbenzol an *cis*-**2** addiert (ca. 30% Ausbeute); die Hydrolyse des Addukts zum Dialdehyd konnte nicht erreicht werden: N. Bahr, Dissertation, Universität Freiburg, **1994**.
- [17] Das Reaktionsgemisch wurde in einem PTFE-Schrumpfschlauch eingeschlossen, der zuvor mit Et_3N gespült worden war. Die Reaktion von **1** mit Norbornadien (130.1 °C: $\Delta V^\ddagger = -41 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$); K. Beck, S. Hünig, F.-G. Klärner, P. Kraft, V. Artschwager-Perl, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 2041.
- [18] J. P. Snyder, V. T. Bandurco, F. Darack, H. Olsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5158.
- [19] G. Fischer, Dissertation, Universität Freiburg, **1987**.
- [20] Die spezielle N_2/N_2 -Anordnung in **8** hat die Stabilität des durch zweifache Methylierung von **11** und Luftoxidation erzeugten 1,2,4,5-Perhydropyrazins zur Folge.
- [21] Kristallstrukturanalyse von **8**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/m$, $a = 6.1041(4)$, $b = 10.8204(8)$, $c = 11.4023(8) \text{ \AA}$, $\beta = 98.052(3)^\circ$, $V = 745.68(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.213 \text{ Mg m}^{-3}$, Kristalldimensionen $0.22 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}$, $3.92 < \theta < 72.93^\circ$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, 1652 gemessene Reflexe, 1576 unabhängige Reflexe, keine Absorptionskorrektur, Verfeinerung: volle Matrix, kleinste Quadrate bezüglich F^2 , 1573 Daten, 156 Parameter, $R = 0.0503$, $R_2 = 0.1691$ [$I > 2\sigma(I)$]. Von den beiden Konformeren **8A** und **8B** (4/1) weist **8B** einen höheren isotropen Schwingungsfaktor auf: $U(\text{eq. } \mathbf{8B})/U(\text{eq. } \mathbf{8A}) = 1.8$; nach AM1-Rechnungen entspricht **8B** einem Plateau auf der Hyperfläche, das $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ über **8A** liegt. Einzelheiten der Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldsdorfen unter der Hinterlegungsnummer CSD-404417 angefordert werden.
- [22] K. Exner, Dissertation, Universität Freiburg.
- [23] A. Albin, M. Alpegiani, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 43.
- [24] Vgl. den schnellen Zerfall oxidierten 1,2-Diazetidine [5] und 1,2,3-Triaziridine: W. Marterer, O. Klingler, R. Thiergardt, E. Beckmann, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 621.

Hydroformylierungskatalyse: In-situ-Charakterisierung eines zweikernigen Dihydridorhodium(II)-Komplexes mit der bisher größten gemessenen Rh-H-NMR-Kopplungskonstante**

Rhonda C. Matthews, Donna K. Howell,
Wei-Jun Peng, Spencer G. Train, W. Dale Treleaven
und George G. Stanley*

Das Zusammenwirken (Kooperativität) zweier oder mehrerer Metallzentren, das bei heterogenen katalytischen Reaktionen recht häufig ist, wurde eingehend untersucht^[1]. Das Zusammenspiel von zwei oder mehr Metallzentren bei der homogenen Katalyse tritt wesentlich seltener auf und ist weit weniger gut verstanden^[2]. Das vielleicht eindrucksvollste Beispiel für das Zusammenwirken zweier Metallzentren bei der homogenen Katalyse ist der homozweikernige Rhodiumkomplex $rac\text{-}[\text{Rh}_2(\text{nbd})_2(\text{et,ph-P4})](\text{BF}_4)_2$ **1** (nbd = Norbornadien; et,ph-P4 =

$\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P(Ph)CH}_2\text{P(Ph)CH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2$), der eine Vorstufe für einen sehr aktiven regioselektiven Katalysator für die Hydroformylierung von 1-Alkenen ist^[3,4]. Der ursprünglich für diesen neuartigen Katalysator vorgeschlagene Mechanismus beginnt mit dem neutralen zweikernigen Rh^I -Carbonylhydrido-komplex $rac\text{-}[\text{Rh}_2\text{H}_2(\text{CO})_2(\text{et,ph-P4})]^{[3]}$, analog zu dem mit einkernigen Hydroformylierungskatalysatoren der allgemeinen Formel $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{P}_2)]$ (P_2 = zwei einzähnige Phosphanliganden oder ein chelatbildender Bis(phosphan)-Ligand)^[5]. Weitere Reaktions- und spektroskopische Untersuchungen haben ergeben, daß der neutrale Zweikernkomplex $rac\text{-}[\text{Rh}_2\text{H}_2(\text{CO})_2(\text{et,ph-P4})]$ nur ein sehr schlechter Hydroformylierungskatalysator ist^[6]. Wir berichten hier über die Ergebnisse spektroskopischer In-situ-Untersuchungen, die zeigen, daß der aktive Katalysator der äußerst ungewöhnliche zweikernige Rh^{II} -Komplex $rac\text{-}[\text{Rh}_2\text{H}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{et,ph-P4})](\text{BF}_4)_2$ ist.

Es wurden In-situ-FT-IR-Untersuchungen mit dem Komplex **1** und mit $rac\text{-}[\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\text{et,ph-P4})](\text{BF}_4)_2$ **2** (BF_4)₂ durchgeführt (Abb. 1), welche zu gleichen katalytisch aktiven Verbindungen führen. Das FT-IR-Spektrum von **2** (BF_4)₂ unter CO (1 bar, 22 °C) ist in Abbildung 1a gezeigt. Die $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -IR-Banden

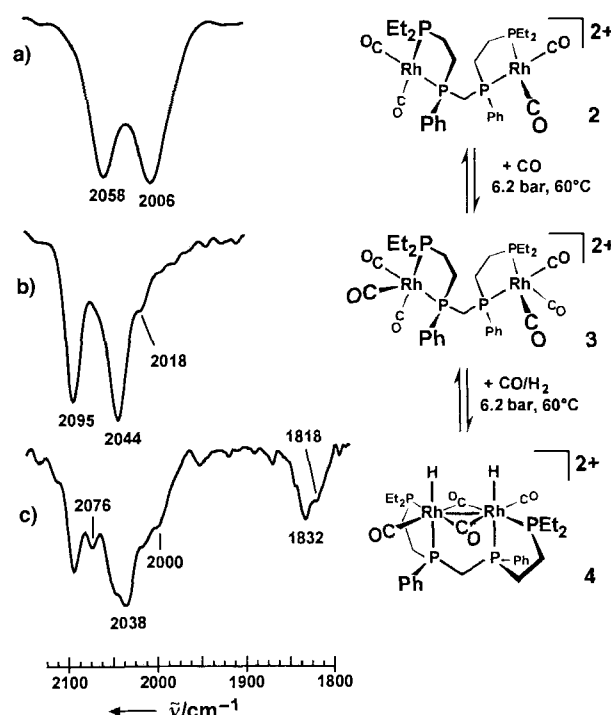


Abb. 1. In Aceton aufgenommene In-situ-FT-IR-Spektren von a) $rac\text{-}[\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\text{et,ph-P4})]^{2+}$ **2** (22 °C, 1 bar CO), b) $rac\text{-}[\text{Rh}_2(\text{CO})_6(\text{et,ph-P4})]^{2+}$ **3**, das sich unter 6.2 bar CO bei 60 °C aus **2** bildet, c) **3** unter 6.2 bar H_2/CO bei 60 °C; dieses Spektrum entspricht dem eines Gemisches aus annähernd gleichen Teilen von **3** und **4**. Daneben liegen gegenwärtig noch nicht charakterisierte Verbindungen – vermutlich zweikernige Rh^I - und Rh^{III} -Carbonylhydridokomplexe – in geringen Mengen vor.

von **2** (BF_4)₂ (2058 und 2006 cm^{-1}) stimmen mit denen anderer $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{P}_2)]^+$ -Komplexe (P_2 = chelatbildendes Phosphan) gut überein^[7]. Auch das ^{31}P -NMR-Spektrum von **2** (BF_4)₂ ist mit der vorgeschlagenen symmetrischen Chelatstruktur in Einklang.

Die Reaktion von **2** mit CO im Überschuß liefert den zweikernigen Hexacarbonylkomplex $rac\text{-}[\text{Rh}_2(\text{CO})_6(\text{et,ph-P4})]^{2+}$ **3** (Abb. 1b). Die Addition je eines weiteren Carbonylliganden an die Rhodiumzentren (**2** → **3**) führt zur erwarteten Verschiebung der Carbonylbanden um 37 cm^{-1} in Richtung höherer Energie.

*] Prof. G. G. Stanley, R. C. Matthews, D. K. Howell, Dr. W.-J. Peng, S. G. Train, Dr. W. D. Treleaven
Department of Chemistry, Louisiana State University
Baton Rouge, LA 70803-1804 (USA)
Telefax: Int. + 504/388-3458
E-mail: george.stanley@chemgate.chem.lsu.edu

] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (Doktorandenstipendium für R. C. M.: Grant CHE-9201051) sowie vom Louisiana Educational Quality Support Fund gefördert. Hoechst Celanese danken wir für großzügige Spenden an $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$. Prof. Richard Eisenberg und Dr. Brian Cleary (University of Rochester) für ihre Unterstützung bei der $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung von **4.

Wie Untersuchungen bei unterschiedlichen CO-Drücken ergaben ist **3** unter etwa 3.1 bar CO stabil; bei niedrigeren CO-Drücken wird CO abgespalten, und es entsteht **2**. ^{31}P -NMR-Untersuchungen bestätigen nicht nur die vorgeschlagene Chelatstruktur, sondern auch das sehr empfindliche, vom CO-Druck abhängige Gleichgewicht zwischen **2** und **3**.

Setzt man $2\text{ H}_2/\text{CO}$ (4.1–13.8 bar, 20–90 °C) aus, bildet sich ein Gleichgewichtsgemisch, das – wie ^1H -, ^{31}P -NMR- und FT-IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen – den zweikernigen Hexacarbonylkomplex **3** und mehrere neue Hydridverbindungen enthält. Laut D_2/CO -Untersuchungen stammen alle intensiveren IR-Banden im Bereich 2200 bis 1700 cm^{-1} (Abb. 1c) von Carbonylliganden; Rh-H/D-Banden sind entweder sehr schwach oder nicht vorhanden. Im FT-IR-Spektrum fallen besonders die intensiven Banden für verbrückendes CO bei 1832 und 1818 cm^{-1} auf^[8].

Die In-situ- ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1** und **2** (BF_4)₂ unter H_2/CO (13.8 bar) bei 22 °C lassen deutlich erkennen, daß hauptsächlich **3** (92%) vorliegt; daneben existieren mindestens vier Carbonylhydridometallkomplexe, von denen zwei in dynamischem Gleichgewicht stehen und breite ^1H - ($\delta = -9.8$, -11.6) und ^{31}P -Signale ($\delta = 66$, 74) aufweisen, während in den ^1H -NMR-Spektren der anderen beiden wohldefinierte ^1H -NMR-Peaks auftreten (langsamer Austausch; $\delta = -9.0$ (dq), -18.5 (pseudo-Decett)). Bei Temperaturerhöhung überwiegt schließlich ein Hydridokomplex ($\delta = -9.0$; bei 90 °C ungefähr 80% der vorliegenden Hydridokomplexe) mit einfachem ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektrum, was auf eine symmetrische Zweikernstruktur schließen läßt. Den Bereich für Hydridwasserstoffatome im ^1H -NMR-Spektrum dieses Komplexes zeigt Abbildung 2a. Die ^1H - und ^{31}P -NMR sowie die IR-Spektren ändern sich bei Zusatz von 1-Hexen und zu Beginn der Hydroformylierungskatalyse nicht (abgesehen davon, daß die Alkenkonzentration ab- und die Produktkonzentration zunimmt), was darauf hindeutet, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die CO-Abspaltung und/oder die Addition des Alkens an den Katalysator ist.

Wir schlagen als aktiven Katalysator den dikationischen Komplex $\text{rac}[\text{Rh}_2\text{H}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_2(\text{et,ph-P4})]^{2+}$ **4** vor, einen 18-Elektronen- Rh^{II} -Komplex mit einer Rh-Rh-Bindung und einer Bisoktaederstruktur mit einer gemeinsamen Kante. Während es viele Beispiele für zweikernige Rh^{II} -Verbindungen mit einer Metall-Metall-Bindung gibt^[9], sind kantenverknüpfte Bisoktaederstrukturen sehr selten. Theoretischen Untersuchungen zufolge sollten bisoktaedrische d^7 - d^7 -Dimere mit verbrückenden Acceptorliganden eine M-M-Bindung aufweisen^[10].

Am engsten verwandt mit **4** sind die beiden zweikernigen Rh^{II} -Komplexe $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2(\text{dppm})_2(\text{MeOH})]^+$ (dppm = Bis(diphenylphosphano)methan), dessen Struktur charakterisiert wurde und das einen weiteren terminalen Liganden benötigt, um die kantenverknüpfte Bisoktaeder-Koordinationsgeometrie zu erreichen^[11], und $[\text{Rh}_2\text{H}_2(\mu\text{-H})_2(\text{tripod})_2]$ (tripod = $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$), für das eine kantenverknüpfte Bisoktaederstruktur vorgeschlagen wurde, allerdings nur wenige spektroskopische und Strukturdaten vorliegen^[12]. Außerdem gibt es einige Beispiele für Rh^{II} -Komplexe mit einem oder drei verbrückenden Hydridoliganden^[13]. Auch Komplexe wie $[\text{Rh}_2(\mu\text{-H})_3(\text{H})(\text{PR}_3)_4]$ ($\text{R} = \text{O}i\text{Pr}$, $i\text{Pr}$) wurden charakterisiert und als gemischtvalente $\text{Rh}^{\text{I}}/\text{Rh}^{\text{III}}$ -Verbindungen eingestuft^[14]. Allerdings ist keiner dieser Rh^{II} -Hydridokomplexe ein wirksamer Hydroformylierungskatalysator.

Die Hydridkopplungskonstanten für das Dublett von Pseudoquartetts (Abb. 2a) wurden durch ^{31}P -entkoppelte ^1H -NMR-Spektroskopie ermittelt (Abb. 2b). Die große Kopplungskonstante von 164 Hz ist nicht einer $\text{trans-}^2\text{J}(\text{P,H})$ -

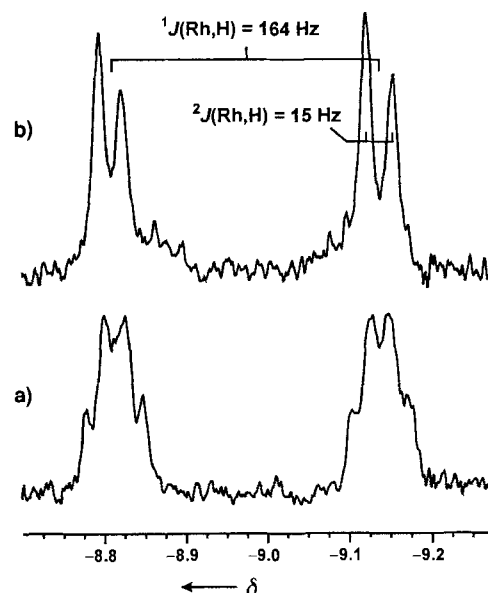
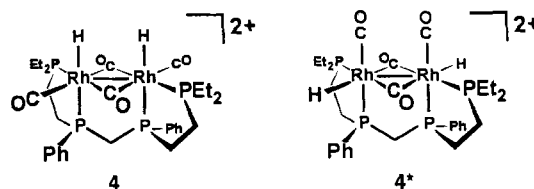


Abb. 2. a) Ausschnitt aus dem In-situ-500-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **4** (13.8 bar H_2/CO , 22 °C); b) $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum von **4** unter gleichen Bedingungen.

Kopplung zuzuordnen, wie bei nahezu allen anderen H-Rh^{II} -P-Komplexen, sondern einer $^1\text{J}(\text{Rh,H})$ -Kopplung^[15]. Es gibt Hunderte von Hydridorhodiumkomplexen, deren $^1\text{J}(\text{Rh,H})$ -Kopplungskonstanten typischerweise klein sind und zwischen 0 und 50.8 Hz liegen^[16]. Die $^1\text{J}(\text{Rh,H})$ -Kopplungskonstante von **4** (164 Hz) ist bei weitem die größte bislang gemessene. Große $^1\text{J}(\text{Rh,H})$ -Kopplungskonstanten könnten charakteristisch für zweikernige Rh^{II} -Komplexe mit terminalen Hydridoliganden sein, was allerdings noch durch weitere Beispiele zu belegen ist.

Das Pseudoquartett beruht auf annähernd gleichen cis- und $\text{trans-}^2\text{J}(\text{P,H})$ - sowie $^2\text{J}(\text{Rh,H})$ -Kopplungskonstanten von etwa 15 Hz. Während $\text{cis-}^2\text{J}(\text{P,H})$ - und $^2\text{J}(\text{Rh,H})$ -Kopplungskonstanten von 15 Hz plausibel sind, scheint dieser Wert für eine $\text{trans-}^2\text{J}(\text{P,H})$ -Kopplung zu klein. Dies ist ein wichtiger Hinweis für die Aufklärung der Struktur von **4**. Hinsichtlich der symmetrischen Geometrie und der Anordnung der Phosphan- und der verbrückenden Carbonylliganden bestehen kaum Zweifel, die genaue Anordnung der terminalen Carbonyl- und der Hydridoliganden ist dagegen fraglich. Ist der Hydridoligand trans- ständig zur inneren Phosphangruppe des et,ph-P4 -Liganden, ist eine $^2\text{J}(\text{P,H})$ -Kopplungskonstante größer als 15 Hz zu erwarten. Die im wesentlichen gleichen $^2\text{J}(\text{P,H})$ -Kopplungskonstanten könnten darauf hinweisen, daß der Hydridoligand cis- ständig zu beiden Phosphangruppen und der terminale Carbonylligand trans- ständig zur inneren Phosphangruppe des et,ph-P4 -Liganden ist (**4***).



Mehrere Argumente sprechen für den Strukturvorschlag **4**: Während $\text{trans-}^2\text{J}(\text{P,H})$ -Kopplungskonstanten bei $\text{Rh}^{\text{I,III}}$ -Komplexen nahezu immer groß sind^[17], könnte die in diesem Komplex ungewöhnlich starke $^1\text{J}(\text{Rh,H})$ -Kopplung die $\text{trans-}^2\text{J}(\text{P,H})$ -Wechselwirkung schwächen. In gewöhnlichen zweiker-

nigen Rh^{II}-Verbindungen vom „Laternen“-Typ, z.B. [Rh₂-(O₂CR)₄], sind Liganden in den bezüglich der Rh-Rh-Einfachbindung *trans*-ständigen axialen Positionen relativ labil^[9]. Bei der Überführung dieser D_{4h}-symmetrischen Struktur in eine kantenverknüpfte Bisoktaederstruktur bleibt der labile Charakter der axialen Liganden erhalten. Sowohl bei [Rh₂(μ-CO)(μ-Cl)Cl₂(dppm)₂(MeOH)]⁺ als auch bei [Rh₂(μ-H)(μ-Cl)Cl₃(dppm)₂] ist einer dieser axialen Plätze unbesetzt^[11a, 13a]. Beim Strukturvorschlag **4** befinden sich die labilen CO-Liganden auf diesen axialen Plätzen. Es ist unwahrscheinlich, daß stark bindende Hydridoliganden diese Positionen besetzen.

Weitere Beweise für die für **4** vorgeschlagene Struktur liefern Kern-Overhauser-Effekt(NOE)-¹H-NMR-Experimente. Anhand von Molekülmodellen von **4** wird deutlich, daß die *ortho*-Wasserstoffatome am Phenylring 4.4 bis 5.1 Å vom Hydridoliganden entfernt sind; bei **4*** liegen sie beträchtlich näher beieinander (2.3–3.0 Å). Die NOE-¹H-NMR-Experimente mit der Katalysatorlösung lassen nur auf eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Hydridoliganden (δ = –9.0) und den *ortho*-Wasserstoffatomen des Phenylrings schließen, was mit dem erwarteten Abstand von 4.4 bis 5.1 Å in Einklang ist. Der Komplex **4** eliminiert leicht reduktiv H₂; bei **4*** sollte diese Eliminierung schwieriger sein, da die Hydridoliganden in einem Abstand angeordnet sind, der der *trans*-Stellung entspricht.

Die zweifach positive Ladung und die Oxidationsstufe (Rh^{II}) liefern eine sehr gute Erklärung für die bemerkenswerte Hydroformylierungsaktivität und -regioselektivität von **4**. Es gibt keine weiteren Beispiele für aktive und hoch regioselektive einkernige Hydroformylierungskatalysatoren, die vorwiegend alkylierte Phosphanliganden mit starkem Donorcharakter (wie et,ph-P4) aufweisen. Die Gründe hierfür sind folgende: Zwei alkylierte Elektronendonator-Phosphanliganden erhöhen die Elektronendichte am Rhodiumzentrum, was zu einer verstärkten π-Rückbindung und somit zu einer stärkeren Rh-CO-Bindung führt. Dies stabilisiert die unreaktiven fünffach koordinierten 18-Elektronen-Komplexe [RhH(CO)₂(P₂)] und [Rh(acyl)(CO)₂(P₂)] (P₂ = zwei einzähnige Phosphanliganden oder ein chelatbildender Bisphosphanligand). Eine leicht ablaufende CO- (oder Phosphan-) Dissoziation ist jedoch erforderlich, damit die reaktiven, vierfach koordinierten 16-Elektronen-Komplexe gebildet werden, die die Koordination von Alken oder H₂ zu Beginn und/oder am Ende des Hydroformylierungskatalysezyklus ermöglichen. Da **4** ein Dikation ist und die Rhodiumzentren in der Oxidationsstufe +2 vorliegen, wird die starke Donorwirkung des et,ph-P4-Liganden ausgeglichen, und die terminalen CO-Liganden werden hinreichend labil für eine hohe katalytische Aktivität.

Die hohe Regioselektivität dieses Katalysators (linear: verzweigt = 28:1 für 1-Hexan)^[3] ist eine Folge der starren zweikernigen Struktur von **4** und den günstigen sterischen Effekten am et,ph-P4-Liganden. Bei Koordination eines Alkens an einen einkernigen quadratisch-planaren Rhodium-Hydroformylierungskatalysator biegen sich die Liganden weg, so daß eine sterisch günstige trigonale Bipyramide (oder eine quadratische Pyramide) gebildet wird. Diese geometrische Reorganisation ist Folge einer Orbitalrehybridisierung am Metallzentrum und führt dazu, daß sich die sterisch anspruchsvollen Gruppen an den Phosphanliganden dem eintretenden Alken ausweichen. Dies verringert den sterischen Einfluß der Phosphanliganden auf die Orientierung des Alkens, die die Insertion des Alkens in die Rh-H-Bindung unter Bildung der gewünschten linearen Alkyl-zwischenstufen begünstigen sollte.

Der Katalysator **4** wird bei der Alkenkoordination nicht verzerrt, da die Rh-Rh-Bindung und die verbrückenden Carbonylliganden das Wegbiegen der Liganden vom Alken verhindern.

Der sterische Effekt des et,ph-P4-Liganden wird durch die Minimierung der geometrischen Reorganisation am Rhodiumzentrum maximiert, so daß die Alkeninsertion zur linearen Alkylgruppe und letztlich zum linearen Aldehyd führt. Entsprechend unserem ursprünglich vorgeschlagenen Mechanismus^[3] sollte am Ende des Katalysezyklus ein intramolekularer Hydridtransfer, der zur reduktiven Eliminierung des Aldehyds und zur Regenerierung des zweikernigen Rh^I-Komplexes **3** (oder **2**) führt, eine Schlüsselrolle spielen.

Experimentelles

Alle Synthesen wurden unter Schutzgas mit der Schlenk-Technik oder in einem Handschuhkasten durchgeführt. Die FT-IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-1760-Gerät sowie der GRAMS/386-Software (Galactic Software) und die NMR-Spektren mit einem Bruker-ARX-300- oder -AMX-500-Gerät aufgenommen.

2-(BF₄)₂ · HBF₄ · OEt₂ (0.81 g, 5.0 mmol) wurde unter Rühren zu einer Lösung von [Rh(acac)(CO)₂] (1.29 g, 5.0 mmol; acac = Acetylacetonat) in CH₂Cl₂ (30 mL) gegeben; anschließend wurde *rac*-et,ph-P4 (1.16 g, 2.5 mmol in 5 mL CH₂Cl₂) zugegeben. Die erhaltene rote Lösung wurde im Vakuum auf 10 mL eingedunstet, und es wurde 5 min ein CO-Gasstrom durch die Lösung geleitet. Die konzentrierte Lösung wurde unter Rühren zu 100 mL Diethylether getropft, wobei sich ein roter Niederschlag bildete. Es wurde auf –32 °C gekühlt und der Niederschlag abfiltriert. Man erhält ein rotes Pulver (Ausbeute 2.1 g, 90%). IR (Aceton, 1 bar CO): ν_{CO} = 2058 (vs), 2006 (vs) cm^{–1}; ³¹P{¹H}-NMR (124 MHz, [D₆]Aceton, 1 bar CO, H₃PO₄): δ = 69.9 (dd, ¹J(Rh,P) = 112, ²J(P,P) = 25 Hz, terminale P-Atome), 53.5 (dd, ¹J(Rh,P) = 127, ²J(P,P) = 25 Hz, innere P-Atome); Elementaranalyse [%]: ber. für C₂₀H₄₀P₄Rh₂B₂F₈O₄ (M_r = 955.95): C, 36.43, H, 4.22; gef.: C, 36.51, H, 4.22.

3-(BF₄)₂: IR (Aceton, 6.2 bar CO, 60 °C): ν_{CO} = 2095 (vs), 2044 (vs) cm^{–1}; ³¹P{¹H}-NMR (124 MHz, CD₂Cl₂, 6.9–13.8 bar CO, 22 °C, H₃PO₄): δ = 70.2 (d, ¹J(Rh,P) = 107, ²J(P,P) = 26.5 Hz, terminale P-Atome), 59.2 (d, ¹J(Rh,P) = 117.8 Hz, innere P-Atome).

4-(BF₄)₂: IR (Aceton, 6.2 bar H₂/CO, 60 °C): ν_{CO} = 2095 (s), 2076 (m), 2044 (sh), 2038 (vs), 2018 (sh), 2000 (sh), 1832 (m), 1818 (m) cm^{–1}; ¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 6.9–13.8 bar H₂/CO, 22 °C, TMS): δ = –9.0 (dq, ¹J(Rh,H) = 164, ²J(Rh,H) = 15, ²J(P,H) = 15 Hz); ³¹P{¹H}-NMR (124 MHz, CD₂Cl₂, 13.8 bar H₂/CO, 22 °C, H₃PO₄): δ = 72.5 (d, ¹J(Rh,P) = 158 Hz, terminale P-Atome), 60.8 (d, ¹J(Rh,P) = 158 Hz, innere P-Atome).

In-situ-FT-IR-Untersuchungen: Am Spektrometer wurde ein externer Spectra-Tech-Probenstisch mit einer kreisförmigen Reaktionsküvette (CRC) und einem ZnSe-Kristall angebracht. Geräte-Parameter: 25 Scans, Auflösung 4 cm^{–1}, Scangeschwindigkeit 1.0 cm s^{–1}, Scanbereich 4000–800 cm^{–1} (für die Datenaufnahme: 2500–1400 cm^{–1}); Zählrate 18000–20000 (leere CRC-Küvette); Konzentration der Katalysatorvorstufe (**1** und **2**): 30–40 mM (in Aceton).

In-situ-NMR-Untersuchungen: Es wurde ein Hochdruck-5-mm-NMR-Rohr (Wilmad-Modell 524-PV-6) mit einem Teflon-Ventil verwendet; das mit Teflonband abgedichtet wurde, so daß das Ventil nicht aus dem Rohr herausgedrückt werden konnte. Wegen des geringen Gasvolumens im NMR-Rohr, der langsamen Gasdiffusion und Reaktion sowie der hohen Konzentration der Katalysatorvorstufe (**1** oder **2**) von 30 bis 120 mM wurde das Rohr mindestens 30 bis 60 min unter H₂/CO kräftig geschüttelt. **1** ist in Aceton nur mäßig löslich (maximale Konzentration bei Raumtemperatur ca. 30 bis 40 mM). In CD₂Cl₂ ist **1** mit einer maximalen Konzentration von ca. 140 mM sehr gut löslich, doch ist in diesem Lösungsmittel die Gleichgewichtskonzentration des katalytisch aktiven Komplexes **4** bei Raumtemperatur beträchtlich niedriger.

Eingegangen am 4. Juni 1996 [Z 9192]

Stichworte: Homogene Katalyse · Hydroformylierungen · Kooperativität · Rhodiumverbindungen

- [1] a) G. A. Somorjai, *Prog. Surf. Sci.* **1995**, *50*, 3; b) S. M. George, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 475; c) D. F. Shriver, *J. Cluster Sci.* **1992**, *3*, 459; d) G. A. Somorjai, *Perspect. Catal.* **1992**, 147; e) B. Walther, *Z. Chem.* **1989**, *29*, 117; f) P. J. Denny, D. A. Whan, *Catalysis (London)* **1978**, *2*, 46.
- [2] a) R. D. Adams, T. S. Barnard, Z. Li, W. Wu, J. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9103; b) A. Tsubouchi, T. C. Bruce, *ibid.* **1994**, *116*, 11614; c) N. Zhang, C. M. Mann, P. A. Shapley, *ibid.* **1988**, *110*, 6591; d) J. P. Collman, J. A. Belmont, J. I. Brauman, *ibid.* **1983**, *105*, 7288; e) M. J. Don, M. G. Richmond, *J. Mol. Catal.* **1992**, *73*, 181; f) M. Hidai, A. Fukuoka, Y. Koyasu, Y. Uchida, *ibid.* **1986**, *35*, 29; g) G. Süss-Fink, G. Herrmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 735.
- [3] M. E. Broussard, B. Juma, S. G. Train, W. J. Peng, S. A. Laneman, G. G. Stanley, *Science* **1993**, *260*, 1784.
- [4] G. Süss-Fink, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 67.

- [5] a) B. Cornils in *New Syntheses with Carbon Monoxide* (Hrsg.: J. Falbe), Springer, Berlin, **1980**, S. 1; b) I. Tkatchenko in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 101; c) G. G. Stanley in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: R. B. King), Wiley, London, **1994**, S. 575.
- [6] W. J. Peng, F. R. Fronczek, G. G. Stanley, *Chem. Commun.*, eingereicht.
- [7] a) P. Albano, M. Aresta, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *190*, 243; b) D. P. Fairlie, B. Bosnich, *Organometallics* **1988**, *7*, 946; c) S. H. Bergens, D. P. Fairlie, B. Bosnich, *ibid.* **1990**, *9*, 566; d) A. Del Zotto, L. Costella, A. Mezzetti, P. Rigo, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 109.
- [8] In anderen FT-IR-Spektren ist die Aufspaltung der Bande für das verbrückende CO-Molekül deutlicher zu erkennen.
- [9] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Oxford, New York, **1993**, S. 431–501, zit. Lit.
- [10] S. Shaik, R. Hoffmann, C. R. Fisel, R. H. Summerville, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4555.
- [11] a) F. A. Cotton, C. T. Eagle, A. C. Price, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4362; b) L. J. Tortorelli, P. W. Tinsley, C. Woods, C. J. Janke, *Polyhedron* **1988**, *7*, 315; c) C. Woods, L. J. Tortorelli, *ibid.* **1988**, *7*, 1751.
- [12] C. Bianchini, A. Meli, F. Laschi, J. A. Ramirez, P. Zanello, A. Vacca, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4429.
- [13] a) B. R. Sutherland, M. Cowie, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1290; b) C. Bianchini, F. Laschi, D. Masi, C. Mealli, A. Meli, F. M. Ottaviani, D. M. Proserpio, M. Sabat, P. Zanello, *ibid.* **1989**, *28*, 2552; c) S. L. Schiavo, G. Bruno, F. Nicolo, P. Piraino, F. Faraone, *Organometallics* **1985**, *4*, 2091.
- [14] a) A. J. Sivak, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4878; b) D. L. Thorn, J. A. Ibers, *Adv. Chem. Ser.* **1982**, *196*, 117.
- [15] Diese Kopplung wurde bei unterschiedlichen ^1H -NMR-Frequenzen (250, 300, 400 und 500 MHz), bei unterschiedlichen Temperaturen (-20 bis $+60^\circ\text{C}$) und sowohl durch Breitband- als auch durch selektive ^{31}P -Entkopplungsexperimente bestätigt. Ein ^1H -NMR-Experiment mit ^{103}Rh -Entkopplung konnten wir noch nicht durchführen.
- [16] H. Werner, M. Baum, D. Schneider, B. Windmüller, *Organometallics* **1994**, *13*, 1089.
- [17] Hydridophosphitrhodiumkomplexe (Phosphit = $\text{P}(\text{OR})_3$) können kleinere $\text{trans-}^2\text{J}(\text{H}, \text{P})$ -Kopplungskonstanten aufweisen. R. R. Burch, E. L. Muetterties, A. J. Schultz, E. G. Gebert, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5517.

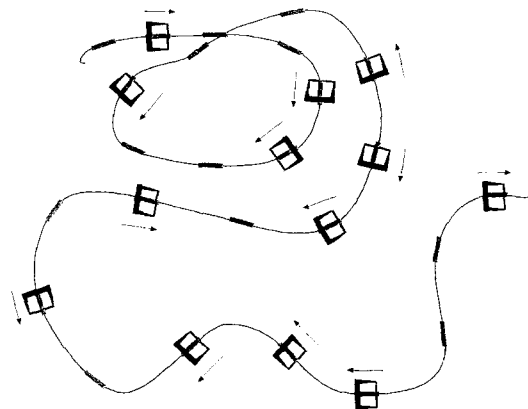
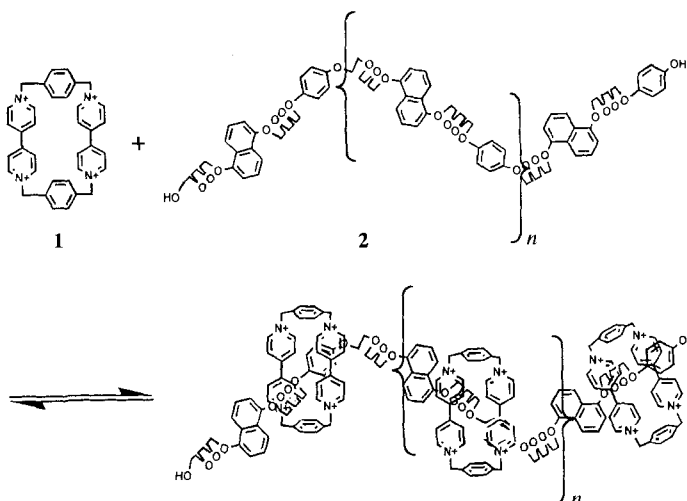


Abb. 1. Schematische Darstellung des untersuchten Pseudo[n]polyrotaxans.

Schema 1. Bildung des Pseudo[n]polyrotaxans aus 1 und 2. Gegenion PF_6^- .

„Molekültau“ in Pseudo[n]polyrotaxanen: eine neue Variante supramolekularer Bewegung**

Philip E. Mason, Ian W. Parsons* und
Malcolm S. Tolley

Pseudo[n]polyrotaxane (Abb. 1) und in geringerem Ausmaß Poly[n]rotaxane sind in der supramolekularen Chemie nach Pionierarbeiten der Gruppen von Wenz, Harada, Gibson und Stoddart etablierte Verbindungen^[1]. Ein für Pseudo[n]polyrotaxane zu erwartendes, besonderes Charakteristikum ist das Vorwärtsbewegen der Ringe auf dem Faden – normalerweise können sich die Ringe nicht aneinander vorbeibewegen – bis sie schließlich den Faden verlassen. Hier berichten wir über das erste eindeutig identifizierte Beispiel einer derartigen Bewegung in der supramolekularen Chemie. Es wurden einfache Übermoleküle untersucht, die sehr leicht durch Selbstorganisation der Edukte in Lösung entstehen^[2]. Das elektronenarme Cyclophan **1** (Schema 1) wird vom Polymer **2** aufgefädelt und wandert dann den Faden entlang, bis es ihn wieder verläßt. Das Polymer enthält

alternierende, elektronenreiche 1,5-Dioxynaphthalin- und 1,4-Dioxybenzoleinheiten, die **1** komplexieren.

Zur Vereinfachung betrachten wir **1** als Ring und das Polymer als Sequenz aus n diskreten Stationen S_1 bis S_n (die ein einziges Aren sein können, aber nicht müssen), wobei jede Station nur einen einzigen Ring aufnehmen kann. Ringe der gleichen Kette können sich nicht aneinander vorbeibewegen, und die Wahrscheinlichkeit, daß eine bestimmte Station mit einem Ring belegt ist, sei x .

Wir betrachten nun einen speziellen Ring, der durch die Station S_m komplexiert ist und die Wahrscheinlichkeit, mit der dieser Ring über das näherliegende Ende S_1 die Kette verlassen kann. Wenn besagter Ring auf einen anderen komplexierten Ring stößt, ist seine Fortbewegung blockiert, und er kann nicht in die Lösung abgegeben werden. Die Wahrscheinlichkeit, daß zwischen S_m und S_1 keine weiteren Ringe vorhanden sind, ist $(1-x)^{(m-1)}$ oder $(1-x)^m$, falls der letzte Schritt äquivalent ist. Bei Raumtemperatur ist die Geschwindigkeit des Platzwechsels zwischen den aromatischen Einheiten eines [2]Rotaxans mit zwei Stationen, welches chemisch den hier untersuchten Systemen ähnelt, ca. 2500 s^{-1} ^[3]. In den von uns untersuchten Systemen variierte x zwischen ca. 0.05 und 0.5.

Es lassen sich zwei mögliche Ringtypen (Zustände) definieren: Bei Ringen des Typs A ist der Austausch zwischen freiem und auf der Polymerkette befindlichem **1** auf der NMR-Zeitskala schnell und bei Ringen des Typs B langsam.

[*] Dr. I. W. Parsons, P. E. Mason, M. S. Tolley
School of Chemistry, University of Birmingham
Edgbaston, Birmingham B15 2TT (Großbritannien)
Telefax: Int. +121/414-4403
E-mail: PARSONSIW@VMS1.BHAM.AC.UK

[**] Diese Arbeit wurde durch den Engineering and Physical Science Research Council (EPSRC) gefördert. Wir danken der University of Birmingham und dem EPSRC für die Erlaubnis, die spektroskopischen Einrichtungen nutzen zu dürfen.