

## Formselektive Hydrierungen und Oxidationen an platinhaltigen, ultramikroporösen Heteropolyoxometallaten\*\*

Yusuke Yoshinaga, Kohei Seki, Teruyuki Nakato und Toshio Okuhara\*

Formselektive Umsetzungen, wie man sie mit Zeolithen als Katalysatoren kennt, sind sowohl aus wissenschaftlicher als auch aus industrieller Sicht sehr interessant.<sup>[1-6]</sup> Allerdings sind Zeolithe nicht allgemein als Katalysatoren verwendbar, weil die Säurestärken nicht sehr hoch sind,<sup>[7]</sup> es nicht ausreichend viele verschiedene Porengrößen gibt und sich nur eine enge Auswahl von Elementen zu ihrem Aufbau eignet. Einige alternative anorganische, mikroporöse Materialien, die als Katalysatoren verwendbar sind, konnten hergestellt werden. So synthetisierten Toba et al.<sup>[8]</sup> mikroporöse  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Materialien mit einer Sol-Gel-Methode, und Maier et al.<sup>[9,10]</sup> berichteten über mikroporöse Formen von Oxiden wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und ihren Mischungen.

Heteropolysäuren, die als Clustermodelle für Mischoxide angesehen werden, sind faszinierende und industriell wichtige Katalysatoren, da sie und ihre sauren Caesiumsalze sehr starke Säuren und in einigen sauer zu katalysierenden Reaktionen viel aktiver sind als Zeolithe wie H-ZSM-5.<sup>[7,11-13]</sup> Es ist bekannt, daß Ammonium- und Caesiumsalze der Heteropolysäure  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  mit Keggin-Struktur poröse Sekundärstrukturen haben.<sup>[14-17]</sup> 1994 berichteten Hölderich und Mitarbeiter über ein Salz aus der Heteropolysäure  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$  mit Dawson-Struktur und der organischen Verbindung 1,6-Hexandiylldiamin, das Poren aufweist.<sup>[18]</sup> Weiterhin synthetisierten Müller et al. einen supramolekularen Molybdänoxidcluster, der die Form eines Riesenrads hat und dementsprechend eine Öffnung aufweist,<sup>[19]</sup> und wir konnten zeigen, daß das Caesiumsalz  $\text{Cs}_{2.2}\text{H}_{0.8}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  mikroporös ist.<sup>[20]</sup> Nun gelang uns die Synthese der platinhaltigen (5 Gew.-%) Verbindung  $\text{Pt/Cs}_{2.1}\text{H}_{0.9}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  **1**, die nur Ultramikroporen mit Durchmessern enthält, die kleiner sind als der von Benzol (5.9 Å). Ultramikroporen sind definiert als Poren mit Durchmessern von weniger als 7 Å<sup>[21]</sup>, und die sich als effizienter Katalysator für formselektive Hydrierungen von Alkenen und für vollständige Oxidationen von Alkanen erwies.

Die Adsorptionsisotherme von **1** (Abb. 1) ist eine Typ-I-Isotherme,<sup>[22]</sup> was für mikroporöse Materialien charakteristisch ist. Von der Verbindung  $\text{Pt/Cs}_{2.1}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  **2** hingegen wurde eine Typ-IV-Isotherme mit einer Hysterese erhalten (Abb. 1). Isothermen dieses Typs weisen normalerweise auf mesoporöse Materialien hin.<sup>[22]</sup> Weiterhin ist der steile Anstieg der Adsorptionsisotherme von **2** bei niedrigen Drücken ( $p/p_0 > 0.1$ ) ein Zeichen dafür, daß sowohl Mikro- als auch Mesoporen vorliegen. In Abbildung 1 sind außerdem die Horváth-Kawazoe-Auftragungen der  $\text{N}_2$ -Adsorption<sup>[23]</sup> für **1** und **2** zu sehen, die scharfe Linien bei 5.5 bzw. 5.9 Å lieferten. Demzufolge ist **1** mikroporös und **2** sowohl mikro- als auch

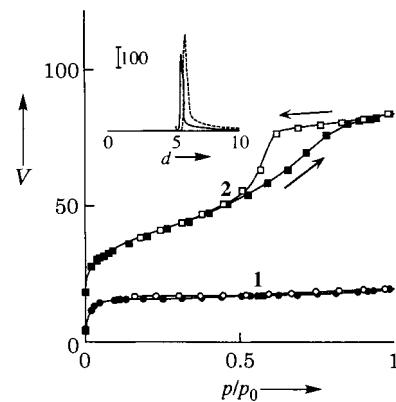


Abb. 1.  $\text{N}_2$ -Adsorptions-/Desorptionisothermen (ausgefüllte/offene Symbole) (77 K) von **1** und **2**. Die Proben wurden bei 573 K im Vakuum ausgeheizt. Eingeschub: Horváth-Kawazoe-Auftragungen [23] für **1** und **2** (durchgezogene bzw. gepunktete Linie), berechnet aus den Adsorptionsisothermen unter Verwendung der Standardparameter [23].  $V$  ist das adsorbierte Volumen bei 298 K und 1 atm in  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ,  $p/p_0$  der relative Druck und  $d$  der Poredurchmesser in Å; auf der Abszisse des Eingeschubs ist  $\Delta V/\Delta d$  in  $\text{mm}^3 \text{Å}^{-1} \text{g}^{-1}$  aufgetragen.

mesoporös. Die nach der Horváth-Kawazoe-Methode erhaltenen Poredurchmesser sind hier allerdings nicht unbedingt verlässlich, da die Auswertung mit Parametern durchgeführt wurde, die auf den Wechselwirkungen zwischen  $\text{N}_2$  und Graphit<sup>[23]</sup> und nicht auf denen zwischen  $\text{N}_2$  und einem Oxid beruhen.

Um die Porengröße von **1** zu bestimmen, wurden mit einer Mikrowaage (Shimadzu TG-30), die direkt an ein Hochvakuumsystem angeschlossen war, Adsorptionsversuche mit Molekülen unterschiedlicher Größe durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Benzol, 2,2-Dimethylpropan,  $\text{CCl}_4$  und 1,3,5-Trimethylbenzol adsorbierten an **2** in erheblichem Maß, an **1**, das viel  $\text{N}_2$  aufnahm, dagegen nur in sehr kleiner Menge. Dies zeigt, daß **1** nur Ultramikroporen mit Durchmessern von 3.6 bis 5.9 Å enthält und daß seine äußere Oberfläche vernachlässigbar klein ist. Im Gegensatz dazu haben die Poren von **2** einen Durchmesser von mindestens 7.5 Å (siehe Tabelle 1).

In Abbildung 2 sind die Verteilungen der Poredurchmesser im Mesoporenbereich für **1** und **2** gezeigt, die aus den Desorptionszweigen der  $\text{N}_2$ -Isothermen nach der Dollimore-Heal-Methode<sup>[25]</sup> erhalten wurden. In **1** sind keine Mesoporen vorhanden, während **2** solche enthält, und zwar mit einem Durchmesser von ca. 40 Å. Dies ist mit den in Tabelle 1 zusammengefaßten Befunden in Einklang.

Tabelle 1. Adsorption unterschiedlicher Moleküle an **1**, **2** und  $\text{Pt/SiO}_2$  (jeweils mit 0.5 Gew.-% Pt).

kinetischer Durchmesser $d$ [Å]	adsorbierte Menge [ $\mu\text{mol g}^{-1}$ ][a]			
	<b>1</b> [57 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ]	<b>2</b> [130 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ]	$\text{Pt/SiO}_2$ [274 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ]	
$\text{N}_2$	3.6	659 (64)	1679 (164)	3530 (344)
Benzol	5.9 [24]	10 (2)	507 (93)	845 (155)
2,2-DMP [b]	6.2 [24]	5 (1)	302 (68)	393 (88)
$\text{CCl}_4$	6.9 [24]	5 (1)	436 (85)	484 (94)
1,3,5-TMB [c]	7.5 [1]	6 (2)	566 (140)	1196 (296)

[a] Die Messungen wurden bei Raumtemperatur und einem relativen Druck  $p/p_0$  von 0.2 durchgeführt (Ausnahmen: 77 K bei  $\text{N}_2$ ,  $p/p_0 = 0.1$  bei 2,2-DMP). Vor der Messung wurden die Proben bei 573 K im Vakuum ausgeheizt. Die Zahlen in eckigen Klammern bei den Katalysatoren sind die BET-Oberflächen und die in runden die Adsorptionsoberflächen [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ], die aus der adsorbierten Menge und der Größe des Adsorbatmoleküls berechnet wurden. [b] 2,2-Dimethylpropan. [c] 1,3,5-Trimethylbenzol.

[\*] Prof. T. Okuhara, Y. Yoshinaga, K. Seki, Dr. T. Nakato  
Graduate School of Environmental Earth Science, Hokkaido University  
Sapporo 060 (Japan)  
Telefax: Int. + 11/757-5995  
E-mail: oku@env.ees.hokudai.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur unterstützt (Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas No. 08232202).

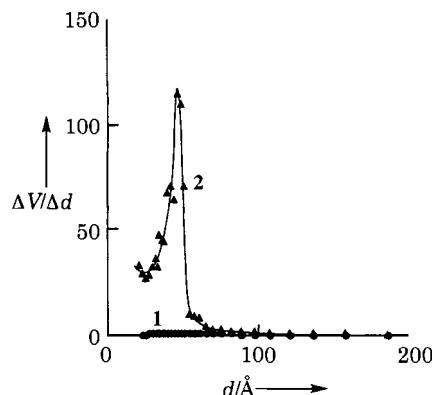


Abb. 2. Nach der Dollimore-Heal-Methode [25] aus den in Abb. 1 gezeigten  $N_2$ -Adsorptionsisothermen berechnete Verteilungen der Porendurchmesser in **1** und **2**. Die Analyse wurde mit den Desorptionsdaten durchgeführt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit **1**, **2** und Pt/SiO<sub>2</sub> als Katalysatoren sind in Tabelle 2 aufgeführt. Bei der Hydrierung von Ethen nahmen die Umsätze allmählich ab, wobei mit allen Katalysatoren unter den Reaktionsbedingungen (siehe *Experimentelles*) nach etwa zwei Stunden ein Umsatzplateau

Tabelle 2. Katalyseaktivitäten von **1**, **2** und Pt/SiO<sub>2</sub> (jeweils mit 0.5 Gew.-% Pt) bei Hydrierungen und Oxidationen [a].

Reaktion	T[K]	Katalyseaktivität [b]		
		<b>1</b>	<b>2</b>	Pt/SiO <sub>2</sub>
<i>Hydrierung von</i>				
Ethen	320	0.9 (7.1)	1.9 (15.0)	12.7 (100)
Cyclohexen	273	0.1 (0.2)	18.8 (36.1)	52.1 (100)
<i>Oxidation von</i>				
Methan	573	22.5 (97.8)	34.5 (150.0)	23.0 (100)
2,2-Dimethylpropan	493	2.6 (9.1)	103.5 (361.9)	28.6 (100)

[a] Die Aktivität ist bei Ethen in  $\mu\text{mol g}^{-1}\text{min}^{-1}$  angegeben, bei den übrigen Verbindungen in  $\mu\text{mol g}^{-1}\text{min}^{-1}$ . [b] Die Zahlen in Klammern sind die auf die Aktivität des Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysators bezogenen relativen Aktivitäten.

erreicht wurde. Die Aktivität (pro Gewichtseinheit Katalysator) von **1** bei der Ethenhydrierung war bei stationärem Umsatz etwa halb so groß wie die von **2**, und der Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysator war aktiver als beide Heteropolyoxometallatkatalysatoren. Bei der Cyclohexenhydrierung war der Unterschied dagegen viel drastischer: Die Aktivität von **1** betrug nur rund 0.5% der Aktivität von **2** und 0.2% der Aktivität des Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysators. Cyclohexen mit einem dynamischen Durchmesser von ca. 6 Å adsorbierte an **1** bei Raumtemperatur nicht (weniger als 5  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ), an **2** dagegen sehr wohl (1300  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ). Dies spricht für eine formselektive Hydrierung von Alkenen mit **1** als Katalysator. Die an **2** adsorbierte Cyclohexenmenge war größer als die Benzol- und CCl<sub>4</sub>-Mengen. Mögliche Erklärungen für diesen Befund sind die konformative Flexibilität von Cyclohexen und, daß Cyclohexen wegen der supersauren Zentren<sup>[11,12]</sup> und der Mesoporen in einem gewissen Umfang an **2** dimerisiert.

Die Katalyseaktivitäten bei der Oxidation von Methan und 2,2-Dimethylpropan wurden ebenfalls anhand der Daten für stationäre Umsätze, wie sie nach etwa zwei Stunden Reaktionszeit erreicht waren, ermittelt (Tabelle 2). Bei diesen Reaktionen waren die mit der Zeit auftretenden Umsatz-

rückgänge klein. Bei der Methanoxidation wiesen alle Katalysatoren ähnliche Aktivitäten auf. Bei der Oxidation von 2,2-Dimethylpropan allerdings betrug die Aktivität von **1** weniger als 3% der von **2** und 9% der des Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysators. Wie Tabelle 1 entnommen werden kann, adsorbierte 2,2-Dimethylpropan sowohl an **2** als auch an den Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysator, nicht aber an **1**. Daher ist die geringe Aktivität von **1** bei seiner Oxidation eine Folge der begrenzten Adsorption und/oder Diffusion des Reaktantmoleküls in die engen Poren von **1**. Dies ist ein Beispiel für die formselektive Oxidation von Alkanen, das für Anwendungen in der Katalyse und bei Sensormaterialien zur Gasdetektion interessant ist. Den Reflexbreiten der Röntgenpulverdiffraktogramme zufolge bestehen die sauren Caesiumsalze **1** und **2** aus den Primärkristalliten, die etwa 120 Å groß und nicht porös sind.<sup>[12,15]</sup> Diese lagern sich zu Sekundärteilchen zusammen. Man kann davon ausgehen, daß bei dieser Zusammenlagerung der dichtgepackten Primärkristallite Hohlräume mit Durchmessern von ca. 40 Å entstehen. Dies ist ein denkbarer Mechanismus der Mesoporenbildung bei **2**. Bei **1** könnten vor dem Ausheizen die meisten dieser Mesoporen mit Molekülen der Säureform H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> gefüllt sein. Beim Ausheizen wird diese Form wahrscheinlich in eine mit nahezu einheitlicher Zusammensetzung umgewandelt.<sup>[16]</sup> In beiden Salzen gibt es zwischen den Primärkristalliten Poren. Wir nehmen nun an, daß die Mikroporen von **1** durch kristallographisch nicht perfekt zueinander passende Kristallitflächen entstehen.

Wir versuchten, die Platinteilchen in **1** und **2** transmissions-elektronenmikroskopisch und röntgenpulverdiffraktometrisch nachzuweisen. Während die feinen Primärkristallite der Caesiumsalze in den TEM-Aufnahmen sichtbar waren, konnten die Platinteilchen nicht lokalisiert werden, auch nicht bei Auflösungen von 1 nm. Auch die Röntgenpulverdiffraktogramme enthielten keine von Platinteilchen stammenden Reflexe. Diesen Ergebnissen zufolge sind die Platinatome sehr fein verteilt, und die Kristallit/Teilchengröße ist kleiner als 1 nm. Während die Oberfläche von **1** ungefähr 50% der von **2** ausmacht, betragen die Aktivitäten von **1** nur etwa 0.5 und 2.5% der Aktivitäten von **2** bei der Cyclohexenhydrierung bzw. der 2,2-Dimethylpropanoxidation (siehe Tabelle 2). Dies spricht dafür, daß sich die Platinteilchen ausschließlich in den Poren von **1** befinden.

Der von uns hier vorgestellte Katalysator Pt/Cs<sub>2.1</sub>H<sub>0.9</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> mit 0.5 Gew.-% Platin katalysiert formselektiv die Hydrierung von Alkenen und die Oxidation von Alkanen, wobei die kleineren Moleküle bevorzugt umgesetzt werden. Dies ist das erste Beispiel für einen ultramikroporösen, formselektiv arbeitenden, fremdmetallhaltigen Heteropolyoxometallatkatalysator. Dieses System könnte zu neuartigen Anwendungen auf dem Gebiet der formselektiven Katalyse führen.

#### Experimentelles

Die beiden Katalysatoren **1** und **2** wurden durch Titrieren hergestellt: Eine wässrige Lösung von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub> (0.03 mol L<sup>-1</sup>) wurde bei Raumtemperatur zu einer wässrigen Lösung von H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (0.08 mol L<sup>-1</sup>) gegeben. Danach wurde bei Raumtemperatur tropfenweise eine wässrige Lösung von CsCO<sub>3</sub> (0.10 mol L<sup>-1</sup>) mit einer Geschwindigkeit von 1 mL min<sup>-1</sup> unter starkem Rühren zugegeben. Der Caesiumgehalt wurde über die zugegebene CsCO<sub>3</sub>-Menge gesteuert, der Platingehalt auf 0.5 Gew.-% eingestellt. Es wurden schwach gelbe Feststoffe erhalten, deren Farbe von der Anwesenheit von Platin herrührte. Man ließ die Lösung ca. 12 h bei Raumtemperatur stehen. Die bei 318 K getrockneten Feststoffe wurden im Sauerstoffstrom 2 h auf 573 K erhitzt. Als Referenz wurde ein Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysator (0.5 Gew.-%) verwendet, der aus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> (AEROSIL 300, 274 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) durch Imprägnierung hergestellt und bei 773 K an Luft calciniert worden war. Die Adsorptions-/Desorptionsmessungen mit Stickstoff wurden mit einem BELSORP 28SA (BEL Japan) durchgeführt.

Die Katalyseversuche wurden in einem Durchflußreaktor (Pyrex, 12 mm Innendurchmesser) bei Atmosphärendruck gemacht. Hydrierungen: Ethen 9%, H<sub>2</sub> 91%, Fließgeschwindigkeit 27.5 mL min<sup>-1</sup>, 320 K, 20 mg Katalysator (in 200 mg Quarzpulver); Cyclohexen 1.5%, H<sub>2</sub> 82%, He 16.5%, Fließgeschwindigkeit 30.5 mL min<sup>-1</sup>, 273 K, 200 mg Katalysator (in 200 mg Quarzpulver). Oxidationen: Methan 30%, O<sub>2</sub> 20%, He 50%, Fließgeschwindigkeit 20 mL min<sup>-1</sup>, 573 K, 100 mg Katalysator (in 300 mg Quarzpulver); 2,2-Dimethylpropan 4%, O<sub>2</sub> 40%, He 56%, Fließgeschwindigkeit 50 mL min<sup>-1</sup>, 493 K, Katalysatorgewicht 20 bis 100 mg (in 100 mg Quarzpulver). Vor den Reaktionen wurden die Katalysatoren bei 573 K 1 h im O<sub>2</sub>-Strom und danach 1 h bei derselben Temperatur im H<sub>2</sub>-Strom (für die Hydrierungen) bzw. im He-Strom (für die Oxidationen) vorbehandelt. Die Katalysatoren lagen bei diesen Versuchen als feine Pulver mit Korngrößen im  $\mu$ m-Bereich vor.

Ein eingegangen am 7. März,  
ergänzte Fassung am 18. Juli 1997 [Z 10213]

**Stichwörter:** Formselektivität · Heterogene Katalyse · Heteropolysäuren · Hydrierungen · Oxidationen

- [1] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 1974.
- [2] N. Y. Chen, W. E. Garwood, F. G. Dwyer, *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*, Marcel Dekker, New York, 1989.
- [3] J. M. Thomas, *Sci. Am.* **1992**, 266 (4), 82–88.
- [4] S. M. Csicsery, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 841–856.
- [5] W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 232–252; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 226–246.
- [6] J. Weitkamp, S. Ernst, C. Y. Chen, *Stud. Surf. Sci. Catal. B* **1989**, 49, 1115–1123.
- [7] T. Okuhara, T. Nishimura, M. Misono, *J. Mol. Catal.* **1992**, 14, 247–256.
- [8] M. Toba, F. Mizukami, S. Niwa, K. Maeda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1211–1212.
- [9] W. F. Maier, J. A. Martens, S. Klein, J. Heilmann, R. Porton, K. Vercruyse, P. A. Jacobs, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 222–224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 180–182.
- [10] S. Klein, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2376–2379 (2693); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2230–2233.
- [11] M. Misono, T. Okuhara, *CHEMTECH* **1993**, 23, 23–29.
- [12] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* **1995**, 41, 113–252.
- [13] T. Nishimura, T. Okuhara, M. Misono, *Appl. Catal.* **1991**, L7–L11.
- [14] S. T. Gregg, M. M. Tayyab, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1978**, 74, 348–358.
- [15] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Lett.* **1987**, 961–964.
- [16] T. Okuhara, T. Nishimura, H. Watanabe, K. Na, M. Misono, *Acid-Base Catalysis II*, Kodansha/Elsevier, Tokio/Amsterdam, 1994, S. 419–428.
- [17] K. Inumaru, H. Nakajima, T. Ito, M. Misono, *Chem. Lett.* **1996**, 559–560.
- [18] M. Hölscher, U. Englert, B. Zibrowius, W. F. Hölderich, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2552–2554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2491–2493.
- [19] A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Böggel, F. Peters, W. Plass, E. Diemann, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, M. Randerath, C. Menke, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2293–2295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2122–2124.
- [20] T. Okuhara, T. Nishimura, M. Misono, *Chem. Lett.* **1995**, 155–156.
- [21] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsey, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1739–1758.
- [22] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2. Aufl., Academic Press, London, 1982.
- [23] G. Horváth, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1983**, 16, 470–475.
- [24] D. E. W. Vaughan, R. Lussier, *Proc. 5th Int. Conf. Zeolites* (Hrsg.: L. V. Rees), S. 94–101, Heyden, London, 1980.
- [25] D. Dollimore, G. R. Heal, *J. Colloid. Interface Sci.* **1970**, 33, 508–519.

## Chromkomplex-katalysierte [2+1]-Cycloaddition von Diazoalkanen an Enolether – erste direkte spektroskopische Beobachtung eines intermediären Carbenkomplexes\*\*

Jürgen Pfeiffer und Karl Heinz Dötz\*

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch Metallkomplexe katalysierte Umsetzungen aliphatischer Diazoverbindungen mit Alkenen spielen eine sehr große Rolle bei der Synthese von Cyclopropanen.<sup>[1]</sup> Das allgemein anerkannte mechanistische Modell für diese Reaktionen geht von der Bildung eines hochreaktiven intermediären Carbenkomplexes aus, der durch elektrophilen Angriff am Kohlenstoffatom der Diazogruppe und nachfolgende N<sub>2</sub>-Abspaltung entsteht. Unter Übertragung des Carbenfragments auf das Alken wird die katalytisch aktive Spezies zurückgebildet – der Katalysecyclus beginnt erneut. Obwohl das Carbenkomplex-Intermediat noch nicht direkt beobachtet werden konnte, gibt es eine Reihe von Hinweisen, die dieses Modell plausibel erscheinen lassen:

1. Die hohen asymmetrischen Induktionen bei der Verwendung chiral modifizierter Metallkomplexe setzen eine enge räumliche Anordnung von Alken, Metallkomplex und Carben im seitendifferenzierenden Schritt voraus.<sup>[2]</sup>
2. Reaktivitäts-Selektivitäts-Korrelationen zwischen [Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>]-katalysierten Reaktionen und stöchiometrischen Umsetzungen mit [(CO)<sub>5</sub>W=C(H)Ph] lassen auf sehr ähnliche Mechanismen beider Reaktionstypen schließen.<sup>[3]</sup>
3. Die Synthese stabiler Carbenkomplexe aus Diazoalkanen<sup>[4, 5]</sup> sowie die Synthese von Cyclopropanen aus Carbenkomplexen belegen die prinzipielle Möglichkeit des Reaktionsverlaufs.<sup>[1a, 6]</sup> Ferner ist die Synthese eines chiralen Rutheniumkatalysators gelungen, der bei der [2+1]-Cycloaddition von Diazoessigsäureethylester an Styrol zu einem hohen Enantiomerenüberschuss führt; in Abwesenheit von Styrol ist der intermediär gebildete Carbenkomplex, der nach Zugabe von Styrol die Reaktion ebenfalls katalysiert, isolierbar.<sup>[7]</sup>

Die Fähigkeit von Chrom(o)-Komplexen, [2+1]-Cycloadditionen zu katalysieren, wurde bisher nur wenig untersucht.<sup>[8]</sup> Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Synthese stabiler Carbenkomplexe des Chroms aus Diazoalkanen und Chromkomplexen vom Typ [(CO)<sub>5</sub>CrL] (L = THF, *cis*-Cycloocten)<sup>[9]</sup> interessierte uns, diese Verbindungen die Cyclopropanierung von Alkenen mit Diazoalkanen katalysieren können.

Die Umsetzung von Diazoessigsäureethylester **1** mit elektronenreichen Alkenen (5 Äquiv.) in Gegenwart von 5 Mol-% Pentacarbonyl( $\eta^2$ -*cis*-cycloocten)chrom(o) **2** (Schema 1) ergibt die Donor-Acceptor-substituierten Cyclopropane **3–5** in guten Ausbeuten (Tabelle 1).<sup>[10]</sup> Aus der Reaktion mit Styrol wird **6** nur in geringer Ausbeute erhalten; alkyl- oder acceptorsubstituierte Alkene gehen unter diesen Bedingungen keine [2+1]-Cycloaddition ein.<sup>[11]</sup> Versuche, ein

[\*] Prof. Dr. K. H. Dötz, Dipl.-Chem. J. Pfeiffer  
Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn  
Telefax: Int. + 228/735813  
E-mail: doetz@snchemie1.chemie.uni-bonn.de

[\*\*] Reaktionen von Komplexliganden, 78. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg „Spektroskopie isolierter und kondensierter Moleküle“ gefördert. – 77. Mitteilung: K. H. Dötz, P. Tomuschat, M. Nieger, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 1605.