

[1] Aktivierung organischer Verbindungen durch Einführung von Übergangsmetallatomen. 6. Mitteilung. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. — 5. Mitteilung: Th. Kauffmann, G. Beißner, H. Berg, E. Köppelmann, J. Legler u. M. Schönfelder, *Angew. Chem.* 80, 565 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, Nr. 7 (1968).

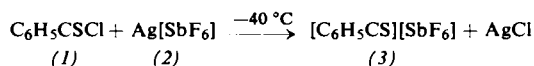
[2] Th. Kauffmann, G. Beißner, E. Köppelmann, D. Kuhlmann, A. Schott u. H. Schrecken, *Angew. Chem.* 80, 117 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 131 (1968).

[3] W. Baker, K. M. Buggle, J. F. W. McOmie u. D. A. M. Watkins, *J. chem. Soc. (London)* 1958, 3594.

Erstmalige Synthese eines Thioacylium-Kations

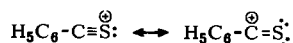
Von E. Lindner und H.-G. Karmann^[*]

Acyliumsalze sind grundsätzlich auf zwei Wegen zugänglich, nämlich durch Umsetzung von Acylfluoriden mit BF_3 ^[1] oder MF_5 ^[2] ($\text{M} = \text{P, As, Sb}$) oder durch Reaktion der wasserfreien Komplexe $\text{Ag}[\text{MF}_6]$ mit Acylchloriden oder -bromiden in polaren und protonenfreien Lösungsmitteln^[2, 3]. Da jedoch außer den rasch polymerisierenden perfluorierten Thioacylfluoriden und -chloriden^[4] keine entsprechenden Thioverbindungen bekannt sind, wurde zunächst das Verhalten des schon seit langer Zeit zugänglichen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSCl}$ (1) gegenüber $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ (2) in trockenem, flüssigem SO_2 untersucht. Bei Verwendung stöchiometrischer Mengen von (1) und (2) gelingt bei -40°C die Darstellung des Thiobenzoylium-hexafluoroantimonats(v) (3):

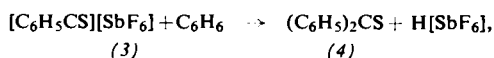


Der extrem hygroskopische, bei Raumtemperatur bemerkenswert beständige Thiokomplex (3) löst sich mit tiefrotbrauner Farbe ausgezeichnet in flüssigem SO_2 und unter Zersetzung in anderen polaren Mitteln wie Aceton oder Alkoholen.

Der ionische Bau von (3), dessen Zusammensetzung durch Elementaranalyse gesichert ist, konnte durch Konzentrations- und temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem SO_2 nachgewiesen werden (Äquivalentleitfähigkeit bei -50°C : $\kappa = 376,5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\mu = 80,9 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$). Auch das IR-Spektrum beweist, daß (3) als Ionenpaar vorliegt; gegenüber (1), dessen $\nu(\text{C}-\text{S})$ -Bande bei 1250 cm^{-1} erscheint, ist die Absorption der $\text{C}-\text{S}$ -Valenzschwingung im $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}]^+$ -Kation (3) nach kurzen Wellen verschoben ($1332 \text{ (sst) cm}^{-1}$). Der Satellit wechselnder Intensität ($s-m$) bei 1355 cm^{-1} dürfte wohl bereits auf eine Zersetzung von (3) zurückzuführen sein, nachdem zur Aufnahme ein dünner Substanzfilm auf AgCl -Fenster aufgetragen werden mußte. Die IR-aktive, dreifach entartete SbF_6^- -Valenzschwingung der Rasse T_{1u} absorbiert erwartungsgemäß bei $673 \text{ (sst) cm}^{-1}$. Das $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}]^+$ -Kation (3) läßt sich damit im wesentlichen durch zwei mesomere Grenzformen beschreiben,



denen etwa gleiche Bedeutung zu kommt, so daß im Mittel etwa eine $\text{C}-\text{S}$ -2,5-fach-Bindung vorliegt. Weitere Grenzformen werden durch Einbeziehung des Benzolkerns in die Mesomerie erhalten. Aus der Delokalisierung der positiven Ladung folgt gleichzeitig eine Stabilisierung des Kations (3). Auch auf rein chemischem Wege wurde der Nachweis erbracht, daß in (3) ein Thiobenzoylium-Kation vorliegt. Setzt man (3) oberhalb 6°C mit wasserfreiem Benzol um und arbeitet die Reaktionsmischung nach den für Friedel-Crafts-Synthesen üblichen Methoden auf, so erhält man Thiobenzophenon (4),



welches IR-spektroskopisch [$\nu(\text{C}-\text{S}) = 1226 \text{ cm}^{-1}$] sowie als 2,4-Dinitrophenylhydrazon ($\text{Fp} = 238^\circ\text{C}$) nachgewiesen werden kann. Bereits hydrolysiertes (4) wurde chromatographisch gereinigt und zu Benzophenon aufgearbeitet [$\nu(\text{C}-\text{O}) = 1666 \text{ cm}^{-1}$; $\text{Fp} = 48^\circ\text{C}$], so daß die Gesamtausbeute ca. 20% betrug.

Bei der beschriebenen Reaktion dürfte es sich um die erste Synthese eines Thioketons nach Friedel-Crafts handeln.

Arbeitsvorschrift:

Thiobenzoylium-hexafluoroantimonat(v) (3): 3,44 g (10 mmol) reinstes $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ (2) werden in ca. 100 ml flüssigem SO_2 gelöst und bei -40°C mit einer Lösung von 1,56 g (10 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSCl}$ (1) in ebenfalls ca. 100 ml flüssigem SO_2 versetzt, wobei 3 Std. kräftig gerührt wird. Nach dem Filtrieren (G 4) zieht man das Lösungsmittel bei -50°C im Hochvakuum ab. Ausbeute fast 100%.

Thiobenzophenon (4) und Benzophenon: Zu 3,5 g (10 mmol) (3) gibt man bei 6°C überschüssiges Benzol und läßt die Mischung etwa 2 Tage stehen. Nun schüttelt man mit angesäuertem Eiswasser rasch durch, trennt die tiefblaue organische Phase ab und trocknet sie möglichst schnell wieder. Nach dem Abziehen des Benzols im Vakuum kann ein bläuliches Produkt abgetrennt werden, das sich als Thiobenzophenon (4) erweist ($\text{Fp} = 50^\circ\text{C}$). Löst man das zurückbleibende Rohprodukt in Äther und läßt es einige Std. mit Wasser hydrolysieren, so entsteht Benzophenon. Zur chromatographischen Reinigung wurde neutrales Al_2O_3 „Woelm“ benutzt.

Eingegangen am 28. Mai 1968 [Z 794]

[*] Priv.-Doz. Dr. E. Lindner und Dipl.-Chem. H.-G. Karmann Institut für Anorganische Chemie der Universität 8520 Erlangen, Fahrstr. 17

[1] F. Seel, *Z. anorg. allg. Chem.* 250, 331 (1943); 252, 24 (1943).

[2] G. A. Olah, S. J. Kuhn, W. S. Tolgyesi u. E. B. Baker, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 2733 (1962).

[3] E. Lindner u. H. Kranz, *Z. Naturforsch.* 20b, 1305 (1965); *Chem. Ber.* 99, 3800 (1966).

[4] W. J. Middleton, US-Pat. 3113936, DuPont; *Chem. Abstr.* 60, 4012 (1964).

¹³C-Untersuchungen von Kohlenstoffskelett-Umlagerungen: Zur „Automerisation“ des Naphthalins

Von H. A. Staab und M. Haenel^[*]

Die Untersuchung von Skelettumlagerungen organischer Verbindungen mit der ¹⁴C-Methode erfordert zur Lokalisierung der Markierung oft eine Folge komplizierter Abbaureaktionen, mit denen Fehlerquellen verbunden sein können. Die Verwendung des ¹³C-Isotops gestattet dagegen — wegen des hier vorhandenen magnetischen Kernmoments — die Markierung an der intakten Molekel direkt zu lokalisieren, und zwar aufgrund a) der ¹³C-NMR-Spektren, b) der ¹³C-Satelliten der ¹H-NMR-Spektren sowie c) der ¹³C-Hyperfeinstruktur von ESR-Spektren (bei Verbindungen, die in Radikale übergeführt werden können).

A. T. Balaban und D. Fărcaşiu^[1] haben aus der Aktivitätsbestimmung von Abbauprodukten gefolgert, daß die Behandlung von [1-¹⁴C]-Naphthalin mit Aluminiumchlorid in Benzol bei 60°C innerhalb von 2 Std. durch Umlagerung des Kohlenstoffskeletts zu einer statistischen Verteilung der ¹⁴C-Markierung über alle zehn Positionen des Naphthalins führe. Wegen der weitreichenden Konsequenzen dieses Befundes haben wir die als „Automerisation“ bezeichnete Reaktion bei ¹³C-markiertem Naphthalin mit den drei genannten Resonanzmethoden unmittelbar nachzuweisen versucht.

[1-¹³C]-Naphthalin wurde in Anlehnung an bekannte Verfahren^[2] auf folgendem Wege dargestellt: 1-Brom-3-phenylpropan ergab über die Grignard-Verbindung mit [¹³C]-

Kohlendioxid (aus $[^{13}\text{C}]$ -Bariumcarbonat, Anreicherung 50,9%) $[1-^{13}\text{C}]$ -4-Phenylbuttersäure, die zu $[1-^{13}\text{C}]$ -1-Tetralon cyclisiert wurde; Clemmensen-Reduktion und katalytische Dehydrierung des $[1-^{13}\text{C}]$ -Tetralins lieferte $[1-^{13}\text{C}]$ -Naphthalin (Ausbeute bezogen auf $[^{13}\text{C}]$ -Bariumcarbonat 55%). Die ^{13}C -Anreicherung wurde massenspektrometrisch zu 50,6% bestimmt. Die selektive α -Markierung geht aus den Intensitäten der ^{13}C -Satelliten des ^1H -NMR-Spektrums unter Berücksichtigung der gegebenen Zuordnung der Protonenresonanz-Signale^[3] hervor; sie wird ferner bestätigt durch die Analyse des ESR-Spektrums des mit Kalium in 1,2-Dimethoxyäthan erhaltenen Radikalanions^[4].

Automerisationsversuche wurden mit je 2 g $[1-^{13}\text{C}]$ -Naphthalin in Benzol mit Aluminiumchlorid nach den Angaben von Balaban und Fărcașiu^[1] durchgeführt; die Ausbeute an zurückisoliertem, gereinigtem Naphthalin lag in der gleichen Größenordnung (45%) wie beim Versuch der genannten Autoren.

Die ^{13}C -NMR-Spektren vor und nach dem Automerisationsversuch waren identisch^[5]. Im ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz) stimmten Intensitätsverhältnisse und Aufspaltungsmuster der ^{13}C -Satelliten nach dem Automerisationsversuch vollständig mit denen des Ausgangsmaterials überein. Daß eine statistische Verteilung der ^{13}C -Markierung auf die α -, β - und γ -Stellungen nicht eingetreten war, folgte ferner aus dem ESR-Spektrum des Radikalanions, das ebenfalls nach den Automerisationsversuchen unverändert war: bei den auf die Kopplung mit ^{13}C in den α -Positionen entfallenden Linien war keine Intensitätsabnahme erkennbar; die β - und γ - ^{13}C -Satelliten traten auch jetzt nur in einer der natürlichen ^{13}C -Konzentration entsprechenden Intensität

auf. Ein Automerisationsgrad in der Größenordnung von 5% hätte sich mit diesen Methoden klar erkennen lassen.

Mit der direkten ^{13}C -Methode läßt sich die Literaturangabe^[1] über die „Automerisation“ des Naphthalins also nicht bestätigen^[6].

Eingegangen am 10. Juni 1968 [Z 810]

[*] Prof. Dr. H. A. Staab und cand. chem. M. Haenel
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] A. T. Balaban u. D. Fărcașiu, J. Amer. chem. Soc. 89, 1958 (1967); Tetrahedron Letters 1968, 1273.

[2] C. J. Collins, J. Amer. chem. Soc. 73, 1038 (1951); L. Li u. W. H. Elliott, ibid. 74, 4089 (1952); J. R. Catch, H. P. W. Huggill u. A. R. Somerville, J. chem. Soc. (London) 1953, 3028; A. Bhati u. N. Kale, Angew. Chem. 79, 1100 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1086 (1967).

[3] J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein, Canad. J. Chem. 35, 1060 (1957); N. Jonathan, S. Gordon u. B. P. Dailey, J. chem. Physics 36, 2443 (1962).

[4] Vgl. K. Markau u. W. Maier, Z. Naturforsch. 16a, 636 (1961); F. Gerson: Hochauflösende ESR-Spektroskopie. Verlag Chemie, Weinheim 1967, S. 166 ff.; dort weitere Literaturangaben.

[5] Die ^{13}C -NMR-Spektren verdanken wir Dipl.-Chem. U. Jentschura, Berlin. – Prof. K. H. Hausser, Heidelberg, sind wir für wertvolle Diskussionen zu besonders großem Dank verpflichtet.

[6] Anmerkung bei der Korrektur (2. Juli 1968): Nach einer persönlichen Mitteilung vom 20. Juni 1968 sind A. T. Balaban und Mitarbeiter unabhängig von uns ebenfalls zu dem Ergebnis gekommen, daß sich die früheren Angaben über die Automerisation des Naphthalins nicht aufrechterhalten lassen.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Zum Mechanismus der Oxo-Synthese

Von J. Falbe[*]

Der Mechanismus der 1938 von O. Roelen^[1] entdeckten Umsetzung von Olefinen mit CO/H_2 zu Aldehyden („Oxo-Reaktion“) wurde bis jetzt noch nicht völlig aufgeklärt, obwohl die Weltjahreskapazität der Oxo-Produktionsanlagen 1968 bereits $> 1,5 \cdot 10^6$ t sein wird.

Viele Vorschläge zum Mechanismus mußten verworfen werden, weil sie mit der von G. Natta et al.^[2] aufgestellten Gleichung für die Kinetik der Reaktion nicht vereinbar sind.

$$d[\text{Aldehyd}]/dt = k[\text{Olefin}][\text{Co}][p\text{H}_2]/[p\text{CO}]$$

So muß z. B. ein Reaktionsverlauf über Carboniumionen ausgeschlossen werden, da keine Isomerisierungen des Kohlenstoffskeletts bei der Reaktion auftreten.

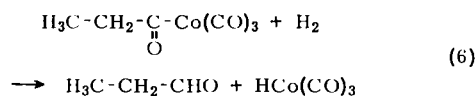
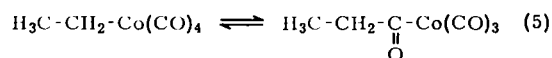
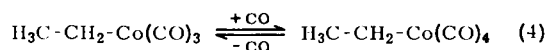
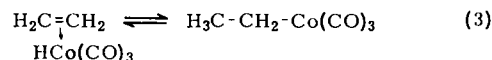
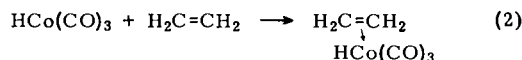
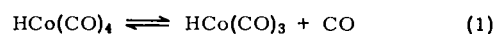
Auch ein Reaktionsablauf über Radikale ist wenig wahrscheinlich, da die Reaktion durch Radikalfänger, wie Jod und sterisch gehinderte Phenole, nicht gehemmt wird. Weitergehend in Übereinstimmung mit der Kinetik der Oxo-Reaktion ist ein Vorschlag von R. F. Heck et al.^[3].

[*] Dr. J. Falbe
Ruhrchemie AG.
42 Oberhausen-Holten, Bruchstraße

[1] O. Roelen, DBP 849 548 (1938); Chem. Zbl. 1953, 927; US-Pat. 2327 060 (1943); Chem. Abstr. 38, 550 (1944); Belg. Pat. 436 625 (1939); Chem. Zbl. 1941 I, 1354; Franz. Pat. 860 289 (1939); Chem. Zbl. 1941 II, 536; alle Ruhrchemie AG, Oberhausen; Angew. Chem. A 60, 213 (1948); O. Roelen in K. Ziegler: Naturforschung und Medizin in Deutschland. Bd. 36, Präparative organische Chemie, Teil I, S. 157. Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden 1948.

[2] G. Natta, R. Ercoli u. S. Castellano, Chim. e Ind. (Milano) 37, 6 (1955).

[3] D. S. Breslow u. R. F. Heck, Chem. and Ind. 1960, 467; R. F. Heck u. D. S. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 83, 4023 (1961).



Alle Versuche, Hydrogen-tricarbonyl-kobalt oder Alkyl-tricarbonyl-kobalt-Verbindungen unter den Bedingungen der Oxo-Synthese nachzuweisen, schlugen jedoch fehl. Nach neueren Untersuchungen erscheint ein Ablauf über (1)–(3) zweifelhaft, da die Oxo-Reaktion auch bei hohen Drucken abläuft, wo das Gleichgewicht in (1) ganz auf der linken Seite liegen sollte; dagegen spricht ferner, daß die Reaktion auch in Gegenwart von Komplexen des Typs $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ möglich ist, in denen die Metall-Kohlenstoffbindungen so fest sind, daß eine Abspaltung von CO und die Bildung koordinativ ungesättigter Carbonyle unter den Bedingungen der Oxo-Reaktion unwahrscheinlich ist.

Es wird deshalb alternativ zu den Gleichungen (1)–(4) ein Verlauf nach (7) und (8) vorgeschlagen.

Der in (7) formulierte π -Komplex dürfte als dsp^3 -Hybrid in Form einer trigonalen Bipyramide vorliegen, bei der Wasser-