

Durch Verknüpfung einer nucleophil leicht angreifbaren NCS-Gruppe mit einer zum Ringschluß befähigten C=C-Doppelbindung bieten sich die Ester (4) als Ausgangsstoffe für die Synthese von Thiazol-Derivaten an.

#### *α*-Isothiocyan-acrylsäureester

Zur Lösung von 40 mmol (1) (dargestellt mit Natriumhydrid<sup>[1]</sup>) fügt man 30 ml trockenes Tetrahydrofuran und bei 20 °C (anstelle von Eisessig<sup>[1]</sup>) 10.8 g (40 mmol) Phosphorsäure-diphenylesterchlorid und röhrt anschließend noch 30 min bei 20–30 °C. Dann tropft man bei –60 °C 5.6 g (50 mmol) Kalium-tert.-butanolat in 50 ml Tetrahydrofuran ein und prüft nach 15 min eine auf 20 °C aufgewärmte Probe IR-spektroskopisch auf (4). Tritt eine intensive Absorption um 2050 cm<sup>–1</sup> auf, so wird das Gemisch auf 20 °C erwärmt und aufgearbeitet (*Variante A*). Andernfalls (*Variante B*) neutralisiert man es bei –60 °C mit 3.0 g Eisessig und entfernt das Solvens im Vakuum (Badtemp. max. 40 °C). Die Lösung des Rückstandes in 200 ml Benzol klärt man mit 8 g Kieselgel (neutral) und zieht das Solvens im Vakuum ab. Das zurückbleibende (5) tropft man – in 50–100 ml Tetrahydrofuran und 10 ml Schwefelkohlenstoff gelöst – bei 20–40 °C zur gerührten Suspension von 1.1 g (44 mmol) feinpulvrigem Natriumhydrid in 20 ml Tetrahydrofuran und läßt das Gemisch noch 3 h bei 30–40 °C reagieren (unter N<sub>2</sub>). Zur Aufarbeitung wird das Solvens im Vakuum abgezogen (Badtemp. max. 40 °C). Man röhrt den Rückstand mit 150 ml Petroläther (40–60 °C)/Äther 2:1, läßt ihn 1 h bei 0 °C stehen und dekantiert oder saugt dann vom Ungelösten ab (Vorsicht, NaH-haltig!). Man engt das Filtrat im Vakuum ein und nimmt den Rückstand mit 100 ml n-Pentan oder Cyclohexan (s. Tabelle 1) auf. Nach mindestens 8 h Stehenlassen bei 0–5 °C trennt man die Lösung vom Ungelösten ab und gewinnt nach dem Verdampfen des Solvens 50–70% (4) von ca. 95-proz. Reinheit. Zur Feinreinigung kann (4) über Kieselgel (neutral) in einer eiswasser-gekühlten Säule mit peroxidfreiem Äther/n-Pentan 1:2 chromatographiert werden (R<sub>f</sub> = 0.5–0.6). Leichter flüchtige Ester (4) (Molgew. <200) überstehen auch eine Destillation bei 0.1 Torr (Badtemp. <70 °C).

Eingegangen am 19. Juli 1973, ergänzt am 29. August 1973  
[Z 908]

[1] D. Hoppe, Angew. Chem. 84, 956 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 933 (1972).

[2] D. Hoppe, Angew. Chem. 85, 659 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 656 (1973).

[3] W. S. Wadsworth jr. u. W. D. Emmons, J. Org. Chem. 29, 2816 (1964).

[4] U. Schöllkopf, R. Harms u. D. Hoppe, Liebigs Ann. Chem. 1973, 611.

[5] T. Saegusa, S. Kobayashi u. Y. Ito, J. Org. Chem. 35, 2118 (1970).

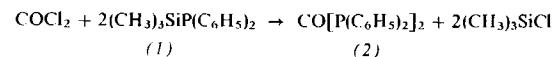
#### Darstellung von Kohlensäure-bis(diphenylphosphid)

Von Hermann J. Becher und Ernst Langer<sup>[\*]</sup>

Mit Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan (1) als Reagens zur Einführung der  $-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe ist es möglich, unter milden Bedingungen Bis(diphenylphosphide) auch von Dicarbonsäuren wie Oxalsäure oder Phthalsäure zu erhalten, bei denen die Darstellung von Acylphosphiden aus Acylchlorid und Alkalimetall-diorganylphosphiden nicht gelingt<sup>[1]</sup>. Da das zuletzt genannte Verfahren auch bei Versuchen versagt hat, bisher unbekannte Bis(diorganylphosphide) der Kohlensäure herzustellen<sup>[2]</sup>, schien uns die Umset-

[\*] Prof. Dr. H. J. Becher und Dipl.-Chem. E. Langer  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
44 Münster, Gievenbecker Weg 9

zung von (1) mit Phosgen im Anschluß an unsere frühere Arbeit<sup>[1]</sup> erfolgversprechend. Das nach



erwartete Kohlensäure-bis(diphenylphosphid) (2) läßt sich in der Tat als festes, gelbes Produkt isolieren, wenn man die Reaktanden in Äther bei –110 °C zusammengibt. Entsprechende Ansätze bei –60 °C und höheren Temperaturen führen nicht zum Ziel; unter diesen Bedingungen beobachteten wir ebenso wie Issleib et al. bei ihren Versuchen mit Alkalimetall-diorganylphosphiden<sup>[2]</sup> Entwicklung von CO. Ferner konnte die Bildung von Tetraphenyldiphosphoran in der Lösung nachgewiesen werden.

Nach der Abtrennung von (2) bei tiefer Temperatur aus der Reaktionslösung ist das feste Produkt unter Sauerstoffausschluß bei Raumtemperatur einigermaßen stabil. In Gegenwart von Sauerstoff tritt nach kurzer Verzögerung lebhafte Oxidation unter Aufhellung der gelben Farbe ein. Beim Erwärmen zersetzt sich die Verbindung auch unter Luftausschluß.

Die Elementaranalyse ergab für C, H und P korrekte Werte.

Das IR-Spektrum von (2) wurde an einem KBr-Preßling in einer evakuerten Tieftemperaturküvette bei –196 °C aufgenommen und zeigte neben zahlreichen Banden der  $-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe eine Bande bei 1602 cm<sup>–1</sup>, deren Intensität rasch abnahm, wenn man die Probe sich auf Raumtemperatur erwärmen und Luft in die Küvette eintragen ließ. Gleichzeitig verschwand die gelbe Farbe der Probe. Diese Bande ist als vCO von (2) anzusehen und gegenüber anderen Carbonylverbindungen stark erniedrigt. Ein ähnlicher Effekt wurde von Brook et al. bei  $\text{CO}[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  sowie  $\text{CO}[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  beobachtet<sup>[3]</sup>. Diesen Verbindungen entspricht (2) auch hinsichtlich seiner geringen Stabilität.

#### Arbeitsvorschrift:

Zur Lösung von 1.42 g (0.014 mol)  $\text{COCl}_2$  in 35 ml Diäthyläther gibt man unter Stickstoff bei –110 °C unter Röhren tropfenweise eine Lösung von 7.4 g (0.029 mol) (1) in 20 ml Äther. Die Mischung färbt sich sofort gelb. Nach kurzer Zeit fällt ein gelber Niederschlag aus, der unter Sauerstoffausschluß auf einer gekühlten Fritte gesammelt wird. Ausbeute an (2) ca. 40%.

Eingegangen am 22. Juni 1973 [Z 874]

[1] H. J. Becher, D. Fenske u. E. Langer, Chem. Ber. 106, 177 (1973).

[2] K. Issleib u. E. Priebe, Chem. Ber. 92, 3183 (1959); K. Issleib u. O. Löw, Z. Anorg. Allg. Chem. 346, 241 (1966).

[3] A. G. Brook u. G. J. D. Peddle, J. Organometal. Chem. 5, 106 (1966).

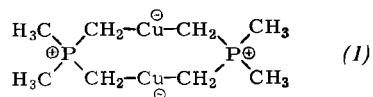
#### Dinickel-tetrakis(dimethylphosphonium-bismethylid), eine neuartige Käfigverbindung

Von Hans Heinz Karsch und Hubert Schmidbaur<sup>[\*]</sup>

Kürzlich konnte gezeigt werden, daß die Metall-Kohlensästoff- $\sigma$ -Bindungen von Ylid-Komplexen wesentlich stabiler sind als die einfacher Alkyl-Derivate. Die Einführung eines Onium-Zentrums bewirkt die Existenzfähigkeit sonst we-

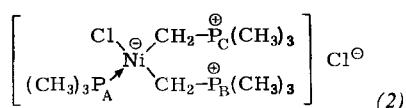
[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. H. H. Karsch  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Am Hubland

nig beständiger M—C-Struktureinheiten. Exemplarisch dafür sind die Kupfer-Verbindung (1) und ihre Homologen<sup>[1, 2]</sup>.



Wir berichten jetzt über die Synthese einer entsprechenden Nickel-Verbindung, der eine zweikernige Struktur mit nicht weniger als vier Ni—C- $\sigma$ -Bindungen für jedes der beiden d<sup>8</sup>-Nickelatome zukommt.

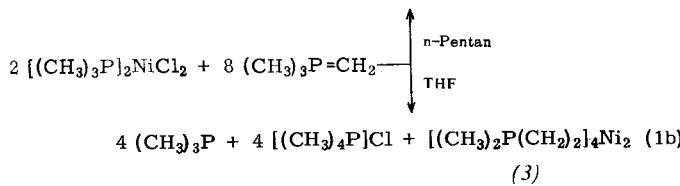
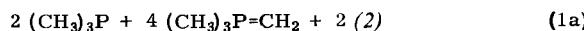
Reaktion von Bis(trimethylphosphan)nickeldichlorid mit Trimethylmethylenphosphoran<sup>[3]</sup> in n-Pentan bei Raumtemperatur ergibt nach Gl. (1a) ein goldgelbes, in diesem Lösungsmittel sowie in Diäthyläther unlösliches, in Methylenechlorid hingegen lösliches Produkt, dessen Zusammensetzung weitgehend unabhängig ist vom Molverhältnis der Reaktanden (Ausbeute 93%; Zers.-Temp. 125 °C). Aus den Analysendaten und vor allem aus <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Befunden kann auf die salzartige Onium-Struktur (2) geschlossen werden.



<sup>31</sup>P-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 85-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H-entkoppelt, -40 °C)<sup>[4]</sup>:  $\delta$  P<sub>A</sub> +19.9 ppm, d, J(P<sub>A</sub>NiCP<sub>B</sub>) 15.2 Hz;  $\delta$  P<sub>B</sub> -23.6, dd, J(P<sub>B</sub>CNiCP<sub>C</sub>) 3.4;  $\delta$  P<sub>C</sub> -24.5, d, J(P<sub>A</sub>NiCP<sub>C</sub>) 0.

<sup>1</sup>H-NMR (ext. TMS, übrige Bedingungen wie oben)<sup>[4]</sup>:  $\tau$  CH<sub>3</sub>P<sub>A</sub> 8.82 ppm, d, J(HCP<sub>A</sub>) 8.1 Hz;  $\tau$  CH<sub>3</sub>P<sub>B</sub> 8.10, d, J(HCP<sub>B</sub>) 13.4;  $\tau$  CH<sub>3</sub>P<sub>C</sub> 8.02, d, J(HCP<sub>C</sub>) 13.5;  $\tau$  CH<sub>2</sub>P<sub>B</sub> 9.60, dd(breit), J(HCP<sub>B</sub>) 16.1, J(HCP<sub>A</sub>) ≈ 13;  $\tau$  CH<sub>2</sub>P<sub>C</sub> 9.48, dd(breit), J(HCP<sub>C</sub>) 16.2, J(HCP<sub>A</sub>) ≈ 6.

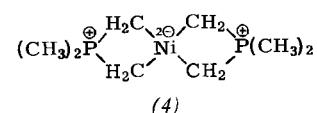
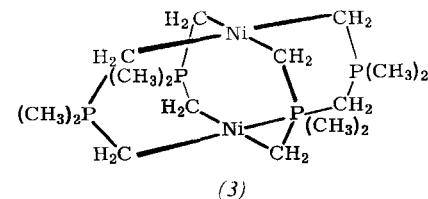
Werden die genannten Reaktanden jedoch nicht in n-Pentan, sondern bei 0 °C in Tetrahydrofuran umgesetzt, oder setzt man (2) in diesem Lösungsmittel einem Überschuss an Ylid aus, so bildet sich ein farbloser Niederschlag von Tetramethylphosphoniumchlorid und ein gelbes, äther-, benzol- sowie toluollösliches Produkt (3), das im Vakuum flüchtig ist (Subl. 45 °C/0.1 Torr; Zers. 87 °C; Ausbeute 23%); gleichzeitig wird auch das zweite Mol Trimethylphosphan freigesetzt (Gl. (1b)).



Der durch doppelte Metallierung des Ylids entstandene Komplex (3) erwies sich bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung als Dimeres<sup>[5]</sup>. Im Massenspektrum erschien nur bei geringer Ionisierungsenergie und erhöhter Tiegeltemperatur (18 eV, 85 °C) das Molekül-Ion des Dimeren, besaß dann aber die erwartete Isotopenverteilung. Bei 70 eV und 30 °C aufgenommene Spektren zeigten hingegen nur die Ionen des Monomeren (4)<sup>[6]</sup>.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren toluolischer Lösungen weisen im Temperaturbereich von +80 bis -80 °C nur zwei 1:1-Du-

blets im Flächenverhältnis 3:2 auf:  $\tau$  CH<sub>3</sub>P 8.77 ppm, J(H<sub>3</sub>CP) -11.9 Hz;  $\tau$  CH<sub>2</sub>P 11.9, J(H<sub>2</sub>CP) -4.8. P-Entkopplung führt zu Singulets. Doppelresonanzexperimente zeigen, daß J(H<sub>2</sub>CP) und J(H<sub>3</sub>CP) gleiches Vorzeichen haben. Im H-entkoppelten <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum erscheint  $\delta$  P mit +1.7 ppm im Gebiet tetrakoordinierter Onium-Zentren<sup>[7]</sup>. Die IR- und Raman-Absorptionen gleichen weitgehend denen von (1) und seinen Homologen. Starke IR-Banden bei 665, 638 und 467 cm<sup>-1</sup> können den Schwingungen des Gerüsts der schwachen Atome zugeordnet werden. Unsere Ergebnisse zusammenfassend, schlagen wir für (3) eine Struktur vor, in der zwei parallele, quadratisch-planare Ni(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Einheiten<sup>[8]</sup> über vier Dimethylphosphonium-Glieder verbunden sind.



Modelle zeigen, daß eine solche Verknüpfung spannungs-frei möglich ist. Die Achtringelemente von (1) sind dabei – nach Art einer Paketverschnürung um 90° gegeneinander verdreht – zweimal vorhanden. Es ist denkbar, daß unter den Bedingungen der Massenspektroskopie sich auch Monomere (4) mit (3) im Gleichgewicht befinden. Weitere Ylid-Komplexe des Nickels beschreiben wir an anderer Stelle<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 16. Juli 1973 [Z 893]

[1] H. Schmidbaur, J. Adlkofer u. W. Buchner, Angew. Chem. 85, 448 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 415 (1973).

[2] H. Schmidbaur u. R. Franke, Angew. Chem. 85, 449 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 416 (1973).

[3] H. Schmidbaur u. W. Trönicke, Chem. Ber. 101, 595 (1968).

[4] Die Zuordnungen zu P<sub>B</sub> und P<sub>C</sub> beruhen auf Analogieschlüssen, ausgehend von Befunden an anderen quadratisch-planaren Alkylnickelverbindungen [9]. Die Entscheidung ist nicht zwingend.

[5] C<sub>16</sub>H<sub>40</sub>P<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>, rel. Molekulmasse: ber. 473.8; gef. 473 (kryoskopisch in Benzol), 472 (Massenspektrum, <sup>58</sup>Ni<sub>2</sub>).

[6] Wir danken Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz für diese Messungen, den Herren Dr. W. Buchner und C. P. Kneis für die NMR-Spektren.

[7] H. Schmidbaur, W. Buchner u. D. Scheutzow, Chem. Ber. 106, 1251 (1973).

[8] (2) und (3) sind diamagnetisch.

[9] H. H. Karsch, H. F. Klein u. H. Schmidbaur, Chem. Ber., im Druck. – Wir danken Herrn Dr. H. F. Klein für Diskussionsbeiträge.

## Carbonsäureester durch Niederdruck-Hydroformylierung von Olefinen in Benzil

Von Kaspar Bott<sup>[\*]</sup>

Die von Übergangsmetall-carbonylkomplexen katalysierten Hydrierungen (a) und Hydroformylierungen (b) der Olefine unterscheiden sich dadurch, daß in der letztgenannten Reaktion die Anlagerung des Wasserstoffs mit einer

[\*] Dr. K. Bott  
Forschungslaboratorien der Chemischen Werke Hüls AG  
437 Marl