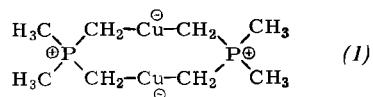
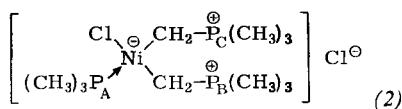


nig beständiger M—C-Struktureinheiten. Exemplarisch dafür sind die Kupfer-Verbindung (1) und ihre Homologen<sup>[1, 2]</sup>.



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.

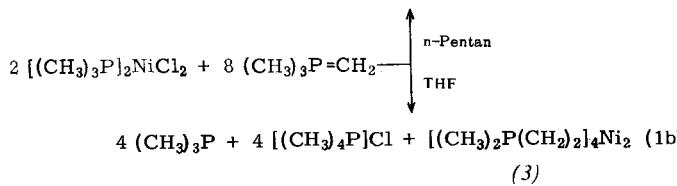
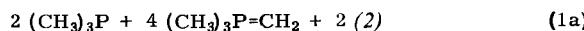
Reaktion von Bis(trimethylphosphan)nickeldichlorid mit Trimethylmethylenphosphoran<sup>[3]</sup> in n-Pentan bei Raumtemperatur ergibt nach Gl. (1a) ein goldgelbes, in diesem Lösungsmittel sowie in Diäthyläther unlösliches, in Methylenechlorid hingegen lösliches Produkt, dessen Zusammensetzung weitgehend 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.

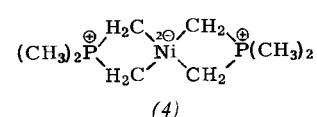
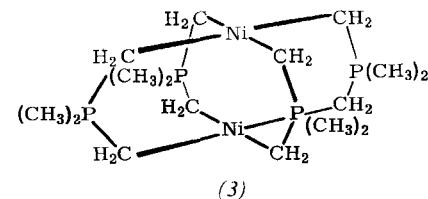
Werden die genannten Reaktanden jedoch nicht in n-Pentan, sondern bei 0 °C in Tetrahydrofuran umgesetzt, oder setzt man (2) in diesem Lösungsmittel einem Überschuss an Ylid aus, so bildet sich ein farbloser Niederschlag von Tetramethylphosphoniumchlorid und ein gelbes, äther-, benzol- sowie toluollösliches 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 Gerüstes 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 spannungsfrei 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.

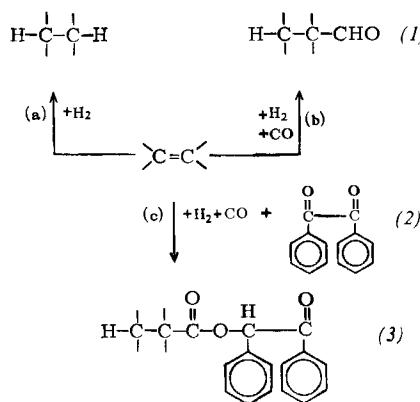
## Carbonsäureester durch Niederdruck-Hydroformylierung von Olefinen in Benzil

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

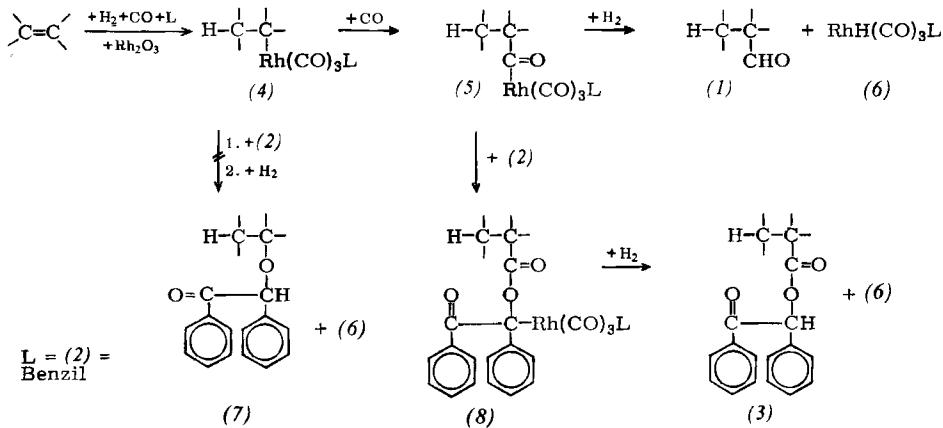
Die von Übergangsmetall-carbonylkomplexen katalysierten Hydrierungen (a) und Hydroformylierungen (b) der Olefine unterscheiden sich dadurch, daß in der letztgenannten Reaktion die Anlagerung des Wasserstoffs mit einer

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

Einschiebung von Kohlenmonoxid gekoppelt ist. Wir berichten über eine neue Variante der Hydroformylierung (c), bei der sich Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Benzil (2) in bestimmter Reihenfolge an die olefinische Doppelbindung addieren.



Die hierbei resultierenden Carbonsäure- $\alpha$ -benzoyl-benzylester (3) können formal als Ergebnis einer Tischtschenko-Claisen-Reaktion zwischen dem durch Hydroformylierung (Oxo-Synthese) entstandenen Aldehyd (1) und Benzil (2) angeschenen werden. Als entscheidende Zwischenstufe dieser bei niedrigem Synthesegasdruck und unter Rhodium-Katalyse ablaufenden Estersynthese muß man eine Acyl-rhodiumverbindung (5) mit komplex gebundenem Benzil (2) postulieren, die entweder mit Wasserstoff zum Aldehyd (1) reagiert oder eine Insertion von (2) zur Estervorstufe (8) erleidet. Anschließend wird die Rhodium-Kohlenstoff-Bindung von (8) hydrogenolytisch gespalten.



Wie die ersten drei Beispiele der Tabelle 1 zeigen, lässt sich Benzil (2) mit niederen Olefinen zu 80 bis 87% in die Ester (3) überführen. Bedingt durch den verhältnismäßig geringen Umsatz fallen die mit 1-Octen und Cyclohexan erzielten Ausbeuten dagegen stark ab.

Entsprechend dem vorgeschlagenen Mechanismus nimmt der in den Ester (3) eingebaute Anteil von (2) mit steigender Benzilkonzentration in der Reaktionslösung und mit sinkendem CO-Partialdruck im Synthesegas zu, weil die Rhodium-Komplexe (4)–(6) und (8) das Benzil im Rahmen einer Gleichgewichtsreaktion durch Kohlenmonoxid austauschen können. Erhöht man im Beispiel den Synthesegasdruck (Molverhältnis  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$ ) auf 120 bis 140 Atmosphären, so beträgt die Ausbeute an Cyclohexan-carbonsäure- $\alpha$ -benzoyl-benzylester nur noch 16%.

Tabelle 1. Carbonsäure- $\alpha$ -benzoyl-benzylester (3) aus Benzil (2), Olefinen und Synthesegas [a].

Ausgangs-olefin	Synthese-gasdruck [at] ( $\text{H}_2/\text{CO} = 1:1$ )	(3), Ausb. [%] [b]	(3), Fp [°C] oder Kp [°C/Torr]
1-Buten	25–35	87	150–153/0.1 [d]
Isobuten	35–45 [c]	80	56–57
Cyclohexen	25–30	80	100–101
1-Hexen	30–35	65	163–167/0.1 [d]
1-Octen	30–40	38 [e]	175–180/0.1 [d]
Cyclododecen	50	25 [f]	100–101

[a] Die allgemeinen Synthesebedingungen sind im Beispiel beschrieben.

[b] Olefin und Benzil (2) werden in gleichen Gewichtsmengen eingesetzt; die Ausbeute ist auf Benzil bezogen.

[c] Summe der Partialdrücke von  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und Isobuten.

[d] Isomerengemisch gemäß Tabelle 2.

[e] Umsatz an Olefin = 62%.

[f] Umsatz an Olefin = 76%.

Überraschend ist die gute Katalyse der Doppelbindungs-wanderung mit dem System Rhodium-Benzil, die überzeugend in der gleichen Isomerenverteilung der aus 1-Buten und 2-Buten hervorgegangenen Pentanale zum Ausdruck kommt (Tabelle 2)<sup>[1]</sup>. Analog werden aus 1-Hexen und 1-Octen auch verzweigte Aldehyde erzeugt, deren Bildung man auf die Anwesenheit von Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen zurückführen muß. Die Oxo-Synthese mit 1-Octen lieferte nach 62-proz. Umsatz ein Restolefin, in dem der „ $\alpha$ -Anteil“ weniger als 4% betrug. In Tabelle 2 ist auch die Isomerenverteilung der Ester (3) zum Vergleich angegeben. Demnach entstehen nur aus 1- und 2-Buten sowie Propylen jeweils ungefähr gleiche Anteile an unverzweigtem Aldehyd und Ester der

unverzweigten Carbonsäure. Beim Übergang zu den höheren Olefinen ändert sich der Anteil der unverzweigten Carbonsäuren in (3) nur unwesentlich, während die Isoaldehyde noch stärker in Erscheinung treten.

Verwendet man (anstelle des Rhodiumoxids) den phosphanhaltigen Komplex  $\text{RhH}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{CO}$  als Katalysator für die Niederdruck-Hydroformylierung von Propylen in Benzil, so steigt das n/iso-Verhältnis beim Butyraldehyd auf 69:31 und beim Buttersäureester auf 68:32 an.

Die Selektivität für die Überführung der Olefine in Aldehyde (1) und Ester (3) ist höher als 90%<sup>[14]</sup>. Eine Reaktion der Alkene mit Benzil (2) und Wasserstoff, die die Äther (7) ergeben würde, konnte auch in Abwesenheit von Kohlenmonoxid nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 2. Isomerenverteilung der Hydroformylierungsprodukte (1) und (3) aus n-Olefinen.

Olefin	Aldehyde (1)	rel. Ausb. [%]	Carbonsäure in (3)	rel. Ausb. [%]
Propylen	2-Methyl-propanal	50	2-Methyl-propionsäure	49
	Butanal	50	Buttersäure	51
1- oder 2-Buten	2-Methyl-butanal	61–58	2-Methyl-buttersäure	57–58
1-Hexen	Pentanal	39–42	Pentansäure	43–42
	2-Äthyl-pentanal	17	2-Äthyl-pentansäure	13
	2-Methyl-hexanal	48	2-Methyl-hexansäure	41
	Heptanal	35	Heptansäure	46
1-Octen	2-Propyl-hexanal	13	2-Propyl-hexansäure	9
	2-Äthyl-heptanal	17	2-Äthyl-heptansäure	12
	2-Methyl-octanal	41	2-Methyl-octansäure	33
	Nonanal	29	Nonansäure	46

*Cyclohexan-carbaldehyd und Cyclohexancarbonsäure- $\alpha$ -benzoyl-benzylester*

In einem mit Stickstoff gespülten 2-l-Hubautoklaven aus Stahl füllt man 250 g (3.05 mol) Cyclohexen, 250 g (1.19 mol) Benzil und 0.10 g  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  ein und erhitzt mit Synthesegas (20 at Kältdruck) auf 120°C. Während der Reaktion ergänzt man den Synthesegasdruck jeweils von 25 auf 30 at. Durch Destillation des Autoklaveninhalts nach 11 h Reaktion wurden mit der bei 50–56°C/17 Torr siedenden Fraktion 146 g Cyclohexan-carbaldehyd und mit dem bei 175–177°C/0.2 Torr siedenden Produkt 308 g Cyclohexancarbonsäure- $\alpha$ -benzoyl-benzylester,  $\text{Fp}=100–101^\circ\text{C}$  (aus Benzin), erhalten (Ausbeute 80%, bez. auf Benzil).

Eingegangen am 23. Mai 1973,  
ergänzt am 10. Juli 1973 [Z 890]

[1] Im Gegensatz zur Hydroformylierung mit Kobalt-Katalysatoren läßt sich beim Rhodium die Olefinisomerisierung durch Komplexbildner wie Phosphane vollständig unterbinden [2, 3].

[2] B. Fell, W. Rupilius u. F. Asinger, *Tetrahedron Lett.* 1968, 3261.

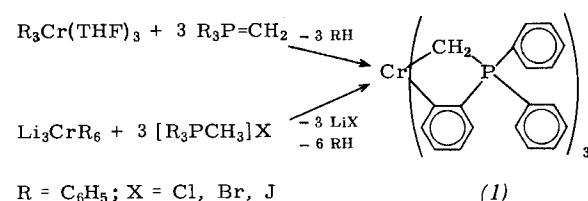
[3] J. H. Craddock, A. Hershman, F. E. Paulik u. J. F. Roth, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 8, 291 (1969).

[4] K. Bott, DOS 2306405 (1973), Chemische Werke Hüls.

**Synthese von Chrom(III)-tris-(dimethylphosphonium-bismethylid)**

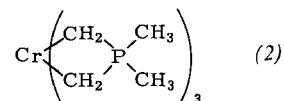
Von Erhard Kurras, Uwe Rosenthal,  
Herbert Mennenga und Günther Oehme<sup>[\*]</sup>

Vor kurzem berichteten Schmidbaur et al. über Organoylid-Komplexe von Kupfer, Silber<sup>[1]</sup> und Gold<sup>[2]</sup>. Wir haben gefunden<sup>[3]</sup>, daß die Reaktion von Triphenylmethylenphosphoran mit Triphenylchrom-tris(tetrahydrofuran)<sup>[4]</sup> sowie von Triphenylmethylphosphoniumhalogenid mit Lithium-hexaphenylchromat(III)<sup>[5]</sup> unter *ortho*-Metallierung einer Phenylgruppe des Ylids zum Chelatkomplex (1) führt.

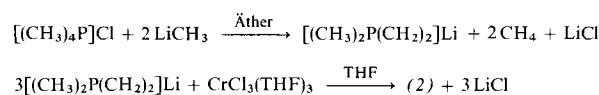


Bei Einwirkung von Lithium-hexaphenylchromat(III) auf Tetramethylphosphoniumchlorid in Tetrahydrofuran un-

ter anaeroben Bedingungen entsteht hingegen auf analoge Weise Chrom(III)-tris(dimethylphosphonium-bismethylid) (2).



Diese Verbindung läßt sich auch durch Umsetzung von  $[(\text{CH}_3)_4\text{P}] \text{Cl}$ <sup>[6]</sup> mit Trimethylmethylenphosphoran (metalliert mit Methyl- oder Phenyllithium<sup>[7]</sup>) darstellen:



(2) kristallisiert in äußerst oxidations- und hydrolyseempfindlichen roten Nadeln, die im Bereich von 59–68°C schmelzen, sich sehr gut in protoneninaktiven Lösungsmitteln wie n-Hexan, Benzol, Toluol, Äther oder Tetrahydrofuran lösen und sich im Vakuum ( $10^{-3}$  Torr, 30°C) sublimieren lassen. Die Verbindung ist paramagnetisch ( $\chi_g = 16.42 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-3} \text{ g}^{-1}$ , 293 K)<sup>[8]</sup>. Das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}} = 3.6 \mu_B$  entspricht  $\text{Cr}^{III}$  mit  $d^3$ -Konfiguration.

Im Massenspektrum sind neben dem Molekül-Ion,  $m/e = 319$  (38.3%), die charakteristischen Bruchstücke ( $M - L$ ) 230 (35.6), ( $M - 2L$ ) 141 (100) und  $\text{Cr} 52$  (34.2) zu beobachten (70 eV; Einlaßtemperatur 20, Ionenquelle 270°C; LKB 9000).

Im IR-Spektrum (Beckman IR 12; 0.1 m in n-Hexan;  $d = 0.1 \text{ mm}$ ) werden in Bereichen, die frei von Lösungsmittelabsorptionen sind, folgende Banden gefunden (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 390 (s), 431.5 (st), 551.5 (m), 660 (m), 737 (m), 760.5 (st), 813.5 (m), 933.5 (st), 970 (m, Sch), 1278.5 (m), 1288 (m), 1339 (m), 1410 (s), 1418 (s, Sch), 1425 (s). Die Banden bei 970 und 933.5  $\text{cm}^{-1}$  sind der antisymmetrischen und symmetrischen P—C-Valenzschwingung zuzuordnen; im Vergleich zum freien Ylid ( $\nu_{\text{P}=\text{C}}: 1006 \text{ cm}^{-1}$ ) sind die Frequenzen erwartungsgemäß langwellig verschoben. Im niedrfrequenten Bereich entsprechen entweder die Banden bei 431.5 und 390 oder (mit größerer Wahrscheinlichkeit) bei 551.5 und 431.5  $\text{cm}^{-1}$  der antisymmetrischen und symmetrischen Cr—C-Valenzschwingung.

Die Verbindung (2) zeigt typische metallorganische Reaktionen. In ätherischer Lösung reagiert sie z. B. mit Kohlendioxid und Benzophenon. Das bei der Protonolyse nach

