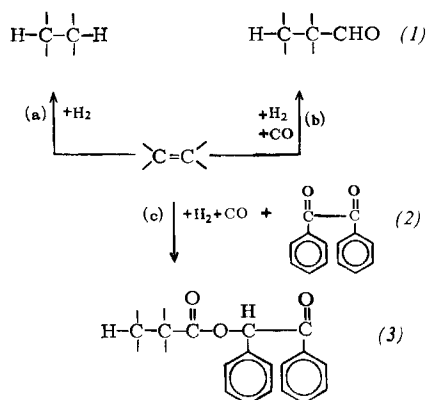
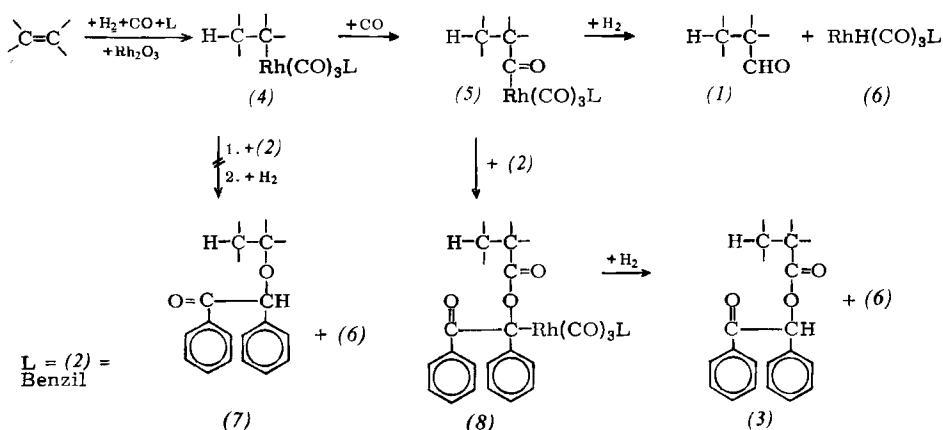


Einschiebung von Kohlenmonoxid gekoppelt ist. Wir berichten über eine neue Variante der Hydroformylierung (c), bei der sich Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Benzil (2) in bestimmter Reihenfolge an die olefinische Doppelbindung addieren.



Die hierbei resultierenden Carbonsäure- α -benzoyl-benzylester (3) können formal als Ergebnis einer Tischtschenko-Claisen-Reaktion zwischen dem durch Hydroformylierung (Oxo-Synthese) entstandenen Aldehyd (1) und Benzil (2) angesehen 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 Cyclohexen 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 Cyclohexancarbonsäure- α -benzoyl-benzylester nur noch 16%.

Tabelle 1. Carbonsäure- α -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 Partialdrucke von CO , 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 Doppelbindungswanderung 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)^[1]. Analog werden aus 1-Hexen und 1-Octen auch verzweigte Aldehyde erzeugt, deren Bildung man auf die Anwesenheit von Olefinen mit innerständigen Doppelbindungen zurückführen muß. Die Oxo-Synthese mit 1-Octen lieferte nach 62-proz. Umsatz ein Restolefin, in dem der „ α -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 phosphorhaltigen 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%^[14]. 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- α -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 Rh_2O_3 ein und erhitzt mit Synthesegas (20 at Kaltdruck) 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- α -benzoyl-benzylester, $F_p = 100\text{--}101$ °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.

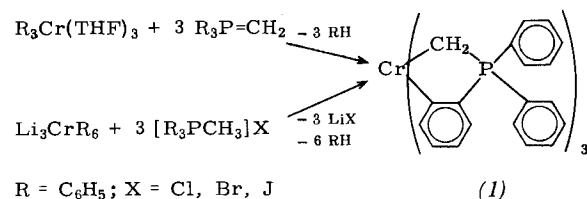
[3] J. H. Craddock, A. Hershman, F. E. Paulik u. J. F. Roth, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 8, 291 (1969).

[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[*]

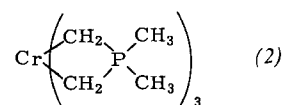
Vor kurzem berichteten Schmidbaur et al. über Organoylid-Komplexe von Kupfer, Silber^[1] und Gold^[2]. Wir haben gefunden^[3], daß die Reaktion von Triphenylmethylenphosphoran mit Triphenylchrom-tris(tetrahydrofuran)^[4] sowie von Triphenylmethylphosphoniumhalogenid mit Lithium-hexaphenylchromat(III)^[5]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



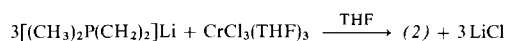
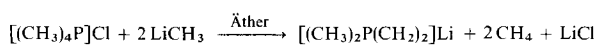
Bei Einwirkung von Lithium-hexaphenylchromat(III) auf Tetramethylphosphoniumchlorid in Tetrahydrofuran un-

[*] Dr. habil. E. Kurras, Dipl.-Chem. U. Rosenthal,
Dr. H. Mennenga und Dr. G. Oehme
Zentralinstitut für Organische Chemie der
Akademie der Wissenschaften der DDR
Bereich Komplexkatalyse
DDR-25 Rostock, Buchbinderstraße 5–6

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



Diese Verbindung läßt sich auch durch Umsetzung von $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ ^[6] mit Trimethylmethylenphosphoran (metalliert mit Methyl- oder Phenyllithium^[7]) 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)^[8]. Das effektive magnetische Moment $\mu_{\text{eff}} = 3.6 \mu_B$ entspricht 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 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 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 cm^{-1} sind der antisymmetrischen und symmetrischen P—C-Valenzschwingung zuzuordnen; im Vergleich zum freien Ylid ($\nu_{\text{P}=\text{C}}$: 1006 cm^{-1} ^[9]) sind die Frequenzen erwartungsgemäß langwellig verschoben. Im niederfrequenten Bereich entsprechen entweder die Banden bei 431.5 und 390 oder (mit größerer Wahrscheinlichkeit) bei 551.5 und 431.5 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

