

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 Cyclohexan-carbonsäure- 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.

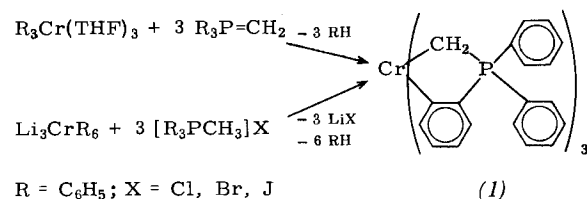
[3] J. H. Craddock, A. Hershman, F. E. Paulik u. J. F. Roth, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 8, 291 (1969).

[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[*]

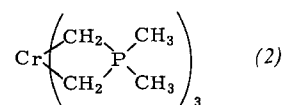
Vor kurzem berichteten Schmidbaur et al. über Organoylid-Komplexe von Kupfer, Silber^[1] und Gold^[2]. Wir haben gefunden^[3], daß die Reaktion von Triphenylmethylenphosphoran mit Triphenylchrom-tris(tetrahydrofuran)^[4] sowie von Triphenylmethylphosphoniumhalogenid mit Lithium-hexaphenylchromat(III)^[5]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



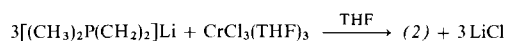
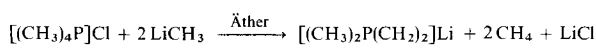
Bei Einwirkung von Lithium-hexaphenylchromat(III) auf Tetramethylphosphoniumchlorid in Tetrahydrofuran un-

[*] 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:

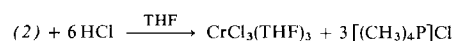


(2) kristallisiert in äußerst oxidations- und hydrolyseempfindlichen roten Nadeln, die im Bereich von 59–68 °C schmelzen, sich sehr gut in protoneninaktiven Lösungsmitteln wie n-Hexan, Benzol, Toluol, Äther oder Tetrahydrofuran lösen und sich im Vakuum (10^{-3} Torr, 30 °C) sublimieren lassen. Die Verbindung 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).

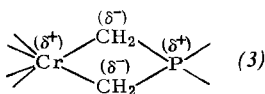
Im IR-Spektrum (Beckman IR 12; 0.1 M in n-Hexan; $d = 0.1 \text{ mm}$) werden in Bereichen, die frei von Lösungsmittelabsorptionen sind, folgende Banden gefunden (in cm^{-1}): 390 (s), 431.5 (st), 551.5 (m), 660 (m), 737 (m), 760.5 (st), 813.5 (m), 933.5 (st), 970 (m, Sch), 1278.5 (m), 1288 (m), 1339 (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 ($\nu_{\text{P}=\text{C}} = 1006 \text{ cm}^{-1}$ ^[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



entstehende Phosphoniumsalz wurde als Chlorid und Teträphenylborat isoliert und charakterisiert.

Nach diesen Befunden ist eine oktaedrische Anordnung der Cr—C—C-Einheiten anzunehmen. Eine Elektronendelokalisierung in der $\text{>C=PMe}_2\text{—C<}^{(-)}$ -Gruppierung wie bei der Allylgruppe^[10], in Analogie zu Tris(allyl)chrom^[11], ist unter Einbeziehung des Phosphors wenig wahrscheinlich. Der Ladungsausgleich – schematisch nach (3) – stabilisiert offensichtlich die polare Cr—C- σ -Bindung, wobei eine Cr—P-Wechselwirkung nicht auszuschließen ist.



Eine Röntgen-Strukturanalyse von (2) ist im Gang.

Eingegangen am 27. Juli 1973 [Z 894]

[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, 499 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 416 (1973).

[3] E. Kurras u. J. Meißner, Proc. XV. Int. Conf. Coord. Chem. Moskau 1973, 111–114; J. Meißner, Dissertation, Universität Rostock 1972.

[4] W. Herwig u. H. Zeiss, J. Amer. Chem. Soc. 79, 6561 (1957).

[5] F. Hein u. R. Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem. 295, 145 (1958).

[6] W. Herwig u. H. Zeiss, J. Org. Chem. 23, 1404 (1958).

[7] G. Wittig u. R. Polster, Liebigs Ann. Chem. 599, 1 (1956); H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 101, 3556 (1968).

[8] Wir danken Herrn Dr. W. Kalies, Universität Greifswald, für diese Messung.

[9] W. Tronich, Dissertation, Universität Würzburg 1968, S. 99.

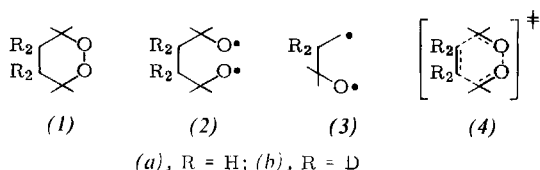
[10] G. E. Coates, M. L. H. Green u. K. Wade: Organometallic Compounds, Vol. II. Methuen, London 1968, S. 39.

[11] E. Kurras u. P. Klinsch, Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin 6, 735 (1964); G. Wilke et al., Angew. Chem. 75, 10 (1963), 78, 157 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 105 (1963); 5, 151 (1966).

Konzertierte Fragmentierung eines 1,6-Diradikals bei der Thermolyse von 1,2-Dioxanen^{[1]****}

Von Waldemar Adam und James Sanabia^[*]

1,2-Dioxane wie das Tetramethyl-Derivat (1a)^[2] sollten potentielle Vorläufer des 1,6-Diradikals (2a) oder des 1,4-Diradikals (3a) sein, wenn nicht die konzertierte dreifache Fragmentierung von (1a) in Aceton und Äthylen über den aktivierten Komplex (4a) vorherrscht^[3]. Wir untersuchten die Thermolyse und Photolyse von (1), um diradikalische Zwischenstufen nachzuweisen^[4].



[*] Prof. Dr. W. Adam [**] und J. Sanabia
Department of Chemistry, University of Puerto Rico
Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

[**] A. P. Sloan Fellow, 1968–1972; J. S. Guggenheim Fellow, 1972–1973.

[***] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund der American Chemical Society unterstützt.

Wenn (1a) in benzolischer Lösung auf 220°C erhitzt wird, fragmentiert es quantitativ in Aceton und Äthylen. 2,2-Dimethyloxetan, das Cyclisierungsprodukt des 1,4-Diradikals (3a), konnte auch nicht in Spuren nachgewiesen werden; wie Kontrollexperimente zeigten, ist es unter den Thermolysebedingungen von (1a) stabil.

Mindestens im Prinzip könnten sich Aceton und Äthylen aus dem 1,6-Diradikal (2a), dem 1,4-Diradikal (3a) oder über die in (4a) abgebildete konzertierte Fragmentierung gebildet haben. Um den Mechanismus aufzuklären, wurden 1. die Aktivierungsparameter, 2. der sekundäre Isotopeneffekt und 3. die Stereochemie der Olefinbildung bei der Thermolyse von (1) ermittelt:

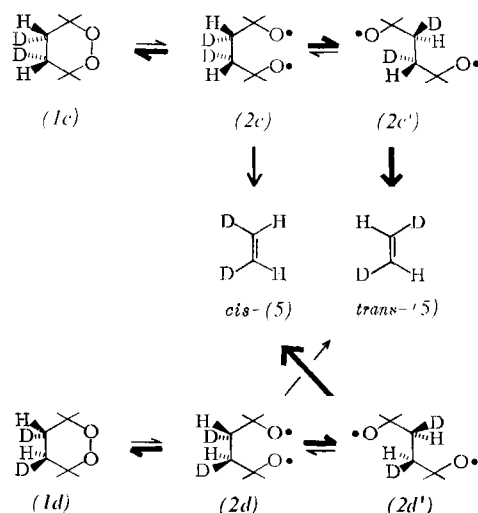
1. $\Delta H^\ddagger = 32 \pm 1$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -12.6 \pm 1$ cal grad⁻¹ mol⁻¹, ΔG^\ddagger (500°K) = 38.3 ± 1 kcal/mol für (1a).

2. $k_H/k_D = 1.03 \pm 0.03$, an (1a) und (1b) ermittelt.

3. 70 ± 2% Inversion der Äthylene (5) bei der Thermolyse von (1c) und von (1d), IR-spektroskopisch aus dem Verhältnis von cis-(5) zu trans-(5) festgestellt. Kontrollexperimente ergaben, daß cis-(5) und trans-(5) unter den Reaktionsbedingungen nicht isomerisieren. (Bei der Photolyse von (1c) und von (1d) in Benzol bei 300 nm erhält man jeweils 50% cis-(5) und 50% trans-(5); die beiden Äthylene sind bei dieser Wellenlänge photostabil.)

Die Ergebnisse der Thermolyse lassen sich nicht durch eine konzertierte dreifache Fragmentierung von (1) über (4) erklären, da in diesem Fall die Konfiguration des Olefins (5) quantitativ erhalten^[5] und der sekundäre Isotopeneffekt beträchtlich größer sein müßte^[5]. Auch mit dem 1,4-Diradikal (3) sind die Ergebnisse nicht in Einklang; dieser Vorläufer bedingte vollständige Isomerisierung des Olefins (5) und einen beträchtlich größeren sekundären Isotopeneffekt^[5]. Das 1,6-Diradikal (2) dagegen entspricht den Anforderungen am besten (s. Schema 1). Die Stereospezifität der Fragmentierung schließt eine schrittweise Ketonabsaltung über das 1,4-Diradikal (3) aus.

Das Überwiegen des invertierten Äthylens deutet an, daß die cisoiden Diradikale (2c) und (2d) höhere Aktivierungsbarrieren gegenüber einer konzertierten doppelten Ketonabsaltung als die transoiden Diradikale (2c') und (2d') haben. EHT-Berechnungen^[6] ergaben, daß beim cisoiden 1,6-Diradikal (2) das antisymmetrische (a) und das symmetrische (s) „diradikalische“ MO entartet, beim transoiden (2) dagegen aufgrund von „through-bond“-Kopplung aufgespalten sind^[7] (s. Schema 2; abgebildet



Schema 1