

dere eine Zunahme der Basizität der restlichen Fluoratome,

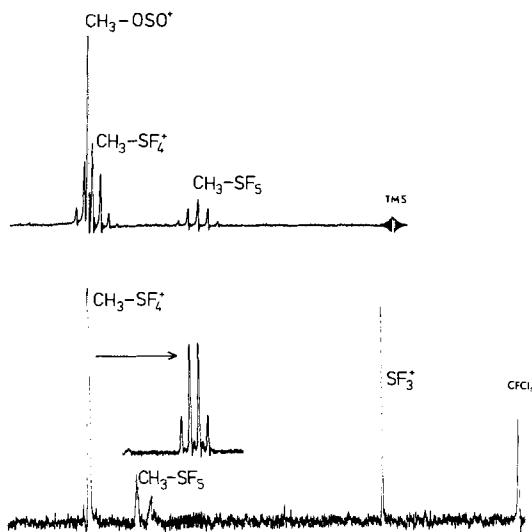


Abb. 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (unten) einer Lösung von  $\text{CH}_3\text{SF}_5$  und  $\text{SbF}_5$  in  $\text{SO}_2$  bei  $-80^\circ\text{C}$ .

$\text{CH}_3\text{SF}_5$ :  $\delta_{\text{H}} = 3.4$ ,  $\delta_{\text{F}} = -84.0$ ,  $\delta_{\text{FBa}} = -70.5$ ,  $J_{\text{HF}} = 10.25$  Hz,  $J_{\text{ABa}} = 150$  Hz;  $\text{CH}_3\text{SF}_4^+$ :  $\delta_{\text{H}} = 5.28$ ,  $\delta_{\text{F}} = -80.7$ ,  $J_{\text{HF}} = 8.6$  Hz;  $\text{CH}_3\text{OSO}^+$ :  $\delta = 5.35$  (vgl. [4]);  $\text{SF}_3^+$ :  $\delta_{\text{F}} = -25.5$ . Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum beobachtet man zusätzlich mehrere breite Signale bei  $\delta = +100$  bis  $+150$  für die Sb—F-Atome.

dere eine Zunahme der Basizität der restlichen Fluoratome,

– oder die Reaktivität von  $\text{SF}_6$  in Gegenwart der stärksten Lewis-Säuren bisher doch noch nicht genau genug untersucht worden ist.

Eingegangen am 6. April 1981 [Z 936 b]

- [1] H. Bock, J. E. Boggs, G. Kleemann, D. Lenz, H. Oberhammer, E. M. Peters, K. Seppelt, A. Simon, B. Solouki, *Angew. Chem.* 91, 1008 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 944 (1979).
- [2] G. Kleemann, K. Seppelt, *Chem. Ber.* 112, 1140 (1979).
- [3] a)  $K_p = 76^\circ\text{C}/65$  mbar; b)  $F_p = 56^\circ\text{C}$ .
- [4] Das Ion  $\text{CH}_3\text{OSO}^+$  entsteht auch aus  $\text{CH}_3\text{F}/\text{SbF}_5$  in  $\text{SO}_2$  oder  $\text{SO}_2\text{ClF}$ ; vgl. G. A. Olah, D. J. Donovan, H. C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2661 (1976).

**Hydroformylierung von Alkylidin(nonacarbonyl)tricobalt-Clustern: Modellreaktion für die Umwandlung von Synthesegas in sauerstoffhaltige  $\text{C}_1$ - und  $\text{C}_2$ -Verbindungen<sup>[\*\*]</sup>**

Von Giuseppe Fachinetti, Raffaello Lazzaroni und Sergio Pucci<sup>[\*]</sup>

Den spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften nach<sup>[1]</sup> gehört  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{OH}$  (1) zu den bekannten Alkylidin(nonacarbonyl)tricobalt-Clustern<sup>[2]</sup>, von denen einige schon früher photochemisch hydriert wurden<sup>[3]</sup>. Nach Bergmann und Stuhl<sup>[4]</sup> reagieren die Komplexe  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CR}$  mit Wasserstoff rein thermisch zu Alkanen, Alkenen,  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  und sehr geringen Anteilen Cobalt. Dies und die Tatsache, daß (1) sich in einem Gleichgewicht mit  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  befindet<sup>[5]</sup>, veranlaßten

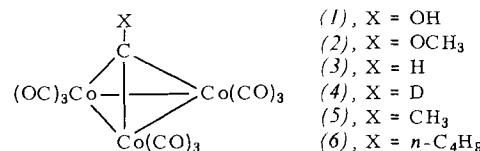
[\*] Dr. G. Fachinetti [<sup>†</sup>]  
Istituto di Chimica Generale dell'Università  
Via Risorgimento 35, I-56100 Pisa (Italien)

Dr. R. Lazzaroni, Dr. S. Pucci  
Centro di Studio del C.N.R. per le Macromolecole  
Stereordinate ed Otticamente Attive  
Via Risorgimento 35, I-56100 Pisa (Italien)

[+] Korrespondenzautor.

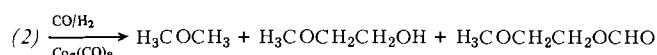
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom C.N.R. (Roma) unterstützt. Dr. L. Kaplan danken wir für Diskussionsbeiträge.

uns, (1) als mögliche Zwischenstufe bei der von Feder und Rathke<sup>[6]</sup> beschriebenen Hydrierung von  $\text{CO}$  in homogener Phase in Gegenwart von Carbonylcobalt-Verbindungen anzunehmen.

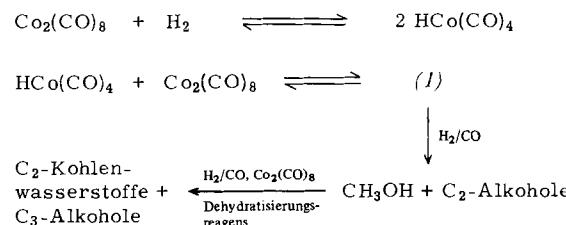


Um diese Hypothese zu stützen, untersuchten wir die Reaktionen der Alkylidin-Komplexe (2)–(4)<sup>[7]</sup> mit Synthesegas bei hohen Temperaturen und Drücken in Gegenwart von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ; wie (1) setzen sich auch die Cluster (2)–(4) mit  $\text{CO}/\text{H}_2$  nicht zu Alkenen um, so daß sie von uns als Modellverbindungen für das labile (1) betrachtet werden.

Das Methoxy-Derivat (2), dessen IR-Spektrum im CO-Streckschwingungsbereich sich mit dem von (1) deckt, reagiert mit  $\text{CO}/\text{H}_2$  (Xylool,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , ca. 115 bar, 15 h,  $120^\circ\text{C}$ ) vollständig; dabei fällt kein Niederschlag aus, und die einzigen nachweisbaren Carbonylverbindungen im Produktgemisch sind  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . An organischen Verbindungen entstehen – neben unterschiedlichen Anteilen 2-Methoxyethylformiat – Dimethylether und Methoxyethanol (1 : 10), die Methanol bzw. Ethylenglykol, zwei der Produkte der katalytischen CO-Hydrierung<sup>[6]</sup>, ähneln.



Nach diesen Befunden könnte das intermediäre Auftreten des Hydroxymethylidin-Clusters (1) bei der CO-Hydrierung nicht nur die Bildung von Methanol, sondern auch die von  $\text{C}_2$ -Alkoholen erklären; höhere Homologe könnten in Gegenwart eines Dehydratisierungssagens und unter den Bedingungen der Oxo-Synthese entstehen (Schema 1).

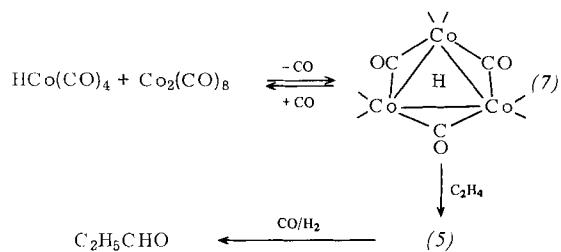


Schema 1. Möglicher Mechanismus der homogenen Fischer-Tropsch-Reaktion: eine Folge von Hydroformylierungsschritten.

Eine dem Reaktionsgemisch nach 4 h entnommene Probe enthält Methoxyacetaldehyd, der wahrscheinlich die Vorstufe für 2-Methoxyethanol ist. Bei der unter milderer Bedingungen verlaufenden Umsetzung von (3) und (4) mit Synthesegas entstehen quantitativ  $\text{CH}_3\text{CHO}$  bzw.  $\text{CH}_2\text{DCHO}$ . Diese Befunde bestätigen, daß Aldehyde und unter drastischeren Bedingungen Alkohole sowie Alkane aus Alkylidin-Komplexen gebildet werden, ohne daß intermediär Alkene auftreten. Die früher beobachtete Bildung von Propionaldehyd bei der Reaktion von  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCH}_3$  mit Synthesegas<sup>[8]</sup> läßt sich so als ein dem allgemeinen Reaktionsschema folgender Spezialfall einordnen.

Der ungesättigte 46e-Dreikern-Cluster  $\text{HCo}_3(\text{CO})_9$ , (7) reagiert mit Acetylen<sup>[9]</sup> und – vermutlich unter  $\text{H}_2$ -Ent-

wicklung – mit Ethylen zu  $(CO)_9Co_3CCH_3$  (5); mit terminalen Alkinen und Alkenen setzt sich (7) ebenfalls zu Alkylidin-Komplexen um<sup>[10]</sup>. (7) kann auch aus  $HCo(CO)_4$ /  $Co_2(CO)_8$ -Lösungen erhalten werden<sup>[5]</sup>. Diese Befunde machen den in Schema 2 formulierten mehrstufigen Mechanismus für die Hydroformylierung von Alkenen plausibel.



Schema 2. Möglicher Mechanismus der Hydroformylierung von Ethylen (Oxo-Synthese).

Die Reaktion des Pentylidin-Clusters (6)<sup>[12]</sup> mit Synthesegas ergibt neben 5% *n*-Pantan 76% sauerstoffhaltige  $C_6$ -Produkte, wobei das Verhältnis normal : verzweigt 3.4 beträgt; ein ähnlicher Wert wurde auch bei der Hydroformylierung von 1-Penten mit Carbonylcobalt-Verbindungen gefunden<sup>[11]</sup>.

Diese Ergebnisse lassen mehrere Deutungen zu: 1) Alkene und die entsprechenden Alkylidin-Komplexe ergeben unter den Bedingungen der Oxo-Synthese die gleiche reaktive Zwischenstufe. 2) Die Hydroformylierung von Alkylidin-Komplexen verläuft über Alkene. 3) Alkylidin-Komplexe treten als Intermediate bei der Oxo-Synthese auf. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um eine der Hypothesen zu verifizieren.

#### Experimentelles

Alle Versuche wurden bei hohen Temperaturen und Drücken in einem 50 mL-Stahlautoklaven durchgeführt, der mit einem Druckventil zur Entnahme flüssiger Proben versehen war; er wurde mit 15 mL einer Lösung von 3 mmol des Alkylidin-Komplexes und 1.5 mmol  $Co_2(CO)_8$  in *p*-Xylo (bei (6) in Toluol) gefüllt, und Synthesegas wurde aufgepreßt. Das Verschwinden der Alkylidin-Komplexe wurde dünnenschichtchromatographisch (Silicagel, *n*-Hexan) verfolgt. Die Carbonylverbindungen wurden IR-spektroskopisch, die organischen Substanzen massenspektroskopisch (GC-MS-Kopplung) identifiziert. Die Ausbeuten der organischen Verbindungen wurden durch GC-Vergleich mit Standardlösungen bestimmt. (2)–(4) wurden wie in<sup>[7]</sup> beschrieben hergestellt und gereinigt. (6) wurde gleichfalls nach Vorschrift<sup>[12]</sup> synthetisiert; zur Reinigung wurde es chromatographiert (Silicagel/*n*-Hexan) und sublimiert.

#### Umsetzungen von (2)–(4) und (6) mit Synthesegas:

(2): Vollständiger Umsatz nach 15 h bei 120 °C und ca. 115 bar Synthesegas. Eine nach 4 h entnommene Probe enthält – neben geringen Anteilen  $CH_3OCH_2CH_2OH$  –  $CH_3OCH_2CHO$ ,  $CH_3OH$  und  $CH_3OCH_3$  (10:1:1). Nach vollständigem Umsatz ist das Produktgemisch wie folgt zusammengesetzt:  $CH_3OCH_2CH_2OH$  (60% Ausbeute),  $CH_3OCH_3$  (6) und  $CH_3OCH_2CH_2OCHO$  (10). Die Produkte müssen sofort nach Beendigung der Reaktion analysiert werden, da die Konzentration der Alkohole bei Luftzutritt schnell abnimmt. Ob möglicherweise auch geringe Anteile  $CH_4$  entstehen, wurde nicht geprüft.

(3): Vollständiger Umsatz nach 45 min bei 100 °C und ca. 95 bar Synthesegas. Als Endprodukt wird quantitativ  $CH_3CHO$  gebildet.

(4): Bedingungen wie bei (3). Nach den Massenspektren sind nicht mehr als 30% undeuterierte Aldehyde entstanden;  $CH_3CDO$  hat sich nicht gebildet.

(6): Vollständiger Umsatz nach 15 h bei 120 °C und ca. 120 bar Synthesegas. Eine nach 3 h entnommene Probe enthält 1-Hexanal und 2-Methylpentanal (3.4:1). Nach vollständigem Umsatz ist das Produktgemisch wie folgt zusammengesetzt: 1-Hexanol (58% Ausbeute), 2-Methylpentanol (17), *n*-Pantan (5), 1-Hexanal (1) und 2-Methylpentanal (Spur).

Eingegangen am 4. Mai 1981 [Z 932]

- [1] H. N. Adams, G. Fachinetti, J. Strähle, Angew. Chem. 93, 94 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 125 (1981).
- [2] D. Seyferth, Adv. Organomet. Chem. 14, 97 (1976).
- [3] G. L. Geoffroy, R. A. Epstein, Inorg. Chem. 16, 2795 (1977).
- [4] R. Bergman, L. S. Stuhl, persönliche Mitteilung an E. L. Muettteries, zitiert in E. L. Muettteries, J. Stein, Chem. Rev. 79, 479 (1979).
- [5] G. Fachinetti, L. Balocchi, F. Secco, M. Venturini, Angew. Chem. 93, 215 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 204 (1981).
- [6] a) J. W. Rathke, H. M. Feder, J. Am. Chem. Soc. 100, 3623 (1978); b) H. M. Feder, J. W. Rathke, Ann. N. Y. Acad. Sci. 333, 45 (1980).
- [7] D. Seyferth, J. E. Hallgren, P. L. K. Hung, J. Organomet. Chem. 50, 265 (1973).
- [8] K. Tominaga, N. Yamagami, H. Wakamatsu, Tetrahedron Lett. 1970, 2217.
- [9] G. Fachinetti, S. Pucci, P. F. Zanazzi, U. Methong, Angew. Chem. 92, 657 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 619 (1979).
- [10] Beispiele sind die Reaktionen mit 3-Methyl-1-pentin bzw. Propen: G. Fachinetti, unveröffentlicht.
- [11] Neuere Übersicht zur Oxo-Synthese: P. Pino, F. Piacenti, M. Bianchi in I. Wender, P. Pino: Synthesis via Metal Carbonyls, Vol. 2, Wiley, New York 1977, S. 43; siehe auch R. C. Ryan, C. U. Pittmann, Jr., J. P. O'Connor, J. Am. Chem. Soc. 99, 1986 (1977).
- [12] R. Markby, I. Wender, R. A. Friedel, F. A. Cotton, H. W. Sternberg, J. Am. Chem. Soc. 80, 6529 (1958).

#### Monoalkylborane aus Alkylidens(triphenyl)phosphoranan und Boran; Kombination von Ylidreaktionen und Hydroborierung<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans Jürgen Bestmann, Kurt Sühs und  
Thomas Röder<sup>[\*]</sup>

Professor Leopold Horner zum 70. Geburtstag gewidmet

Alkylidentriphenylphosphorane (1) addieren  $BH_3$  (als Addukt mit Ether, Tetrahydrofuran oder Aminen) zu den stabilen Phosphonioboraten (2)<sup>[1]</sup>. Köster und Rickborn<sup>[2]</sup> fanden, daß beim Erhitzen von (2a) und (2e) (Tabelle 1) in siedendem Chlorbenzol eine klare Lösung entsteht, die mit Säuren zwei mol Wasserstoff pro mol (2) entwickelt, und schlossen auf die Bildung von (3). In Einklang damit entstehen beim Erhitzen von (2) in siedendem Decalin Trialkylborane (5) und Triphenylphosphoran-Boran.

Wir konnten die Umlagerung von (2) zu (3) an mehreren Beispielen bestätigen. Die Reaktion (in Chlorbenzol) wurde  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Addukte (3), die sich kristallin oder ölig isolieren lassen, disproportionieren nicht und entwickeln bei der sauren Hydrolyse zwei mol Wasserstoff pro mol (3). Tabelle 1 zeigt die von uns durchgeführten Reaktionen.

[\*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. K. Sühs, Dipl.-Chem. Th. Röder  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[\*\*] Teilweise vorgetragen auf dem Symposium Metallo-Organics in Organic  
Synthesis, 14.–17. Juli 1980 in Swansea. – Wir danken Prof. G. Wilke,  
Mülheim/Ruhr, für (Z)-1,2-Divinylcyclobutan.