

Arbeitsvorschrift

5a: Unter Inertgas werden zu einer Lösung von 4.2 g (18.9 mmol) **4** [3] in 50 mL *n*-Pentan bei 10°C unter Rühren 3.24 g (19.0 mmol) frisch destilliertes Ni(CO)₄ getropft. Sobald die CO-Entwicklung nachläßt, wird innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 17–20 h gerührt, bis insgesamt 38.1 mmol CO freigesetzt sind. Der hellbeige Feststoff wird bei +10°C über eine gekühlte Fritte abfiltriert und zweimal mit je 10 mL kaltem Methanol gewaschen; Ausbeute 3.8 g (59%) fast farbloses, isomerenreines **5a**. Weiteres **5a** kann aus der Mutterlauge gewonnen werden.

Eingegangen am 23. Januar,
ergänzt am 26. Februar 1985 [Z 1144]

- [1] M. Baudler, F. Salzer, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1529.
[2] G. Huttner, H. D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.* 87 (1975) 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 572.
[3] M. Baudler, G. Fürstenberg, H. Suchomel, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 498 (1983) 57.
[4] Ausgewählte NMR-Parameter: ³¹P{¹H}-NMR (THF, 0°C, 24.3 MHz): **5a**: δ = -76.8 (λ⁴P), -117.3 (λ³P), ¹J(λ⁴P, λ³P) = -165.0 Hz, ¹J(λ⁴P, λ⁴P) = -200 bis -253 Hz (in diesem Bereich kann der Wert ohne Beeinträchtigung einer sinnvollen Zuordnung bzw. Änderung des Habitus variiert werden; eine genaue Berechnung ist wegen Fehlens der intensitätsschwachen äußeren Signale nicht möglich), ²J(λ⁴P, λ⁴P) = +22.0 Hz, ³J(λ⁴P, λ⁴P) = -39.9 Hz, ³J(λ⁴P, λ³P) = +0.6 Hz, ⁴J(λ³P, λ³P) = +1.3 Hz; **5b**: δ = -77.2 (λ⁴P), -112.4 (λ³P), ¹J(λ⁴P, λ³P) = -163.8 Hz, ¹J(λ⁴P, λ⁴P) = -200 bis -258 Hz (s. o.), ²J(λ⁴P, λ⁴P) = +21.4 Hz, ³J(λ⁴P, λ⁴P) = -37.2 Hz, ³J(λ⁴P, λ³P) = +1.9 Hz, ⁴J(λ³P, λ³P) = +0.5 Hz. -¹³C{¹H, ³¹P}-NMR ([D₆]-Benzol, 24°C, 75.47 MHz): **5a**: δ = 198.81, 200.33 (CO), 28.41 (λ⁴PC), 21.54, 22.08 (λ⁴PCC), 25.41 (λ³PC), 21.73 (λ³PCC); **5b**: δ = 199.67 (CO), 29.10 (λ⁴PC), 21.23, 21.91 (λ⁴PCC), 25.14 (λ³PC), 22.08 (λ³PCC).
[5] Koordinationsverschiebung Δ = δ_{Komplex} - δ_{Ligand}; S. O. Grim, D. A. Wheatland, W. McFarlane, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5573.
[6] Verwandt mit **5** ist der Tetraphosphatrisila-nortricyclen-Komplex [P₄(SiMe₂)₃Cr(Co)₄]₂ [7a], bei dem nach röntgenographischen Strukturuntersuchungen [7b] jedoch nur ein Konfigurationsisomer (C₂-Symmetrie, entsprechend **5b**) auftritt; außerdem ist hier die P₃-Einheit starr in ein tricyclisches Molekülgerüst eingebunden und durch die drei *cis*-ständigen Me₂Si-Gruppen in ihrer Donorfähigkeit stark begünstigt [8].
[7] a) G. Fritz, R. Uhlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 465 (1980) 59; b) W. Hönl, H. G. von Schnering, *ibid.* 465 (1980) 72.
[8] R. Gleiter, M. C. Böhm, M. Eckert-Maksić, W. Schäfer, M. Baudler, Y. Ahtalay, G. Fritz, K.-D. Hoppe, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2972.

Gasphasen-Reaktionen organischer Verbindungen an Raney-Nickel**

Von Hans Bock* und Hans Peter Wolf

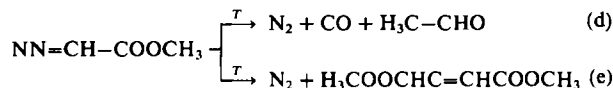
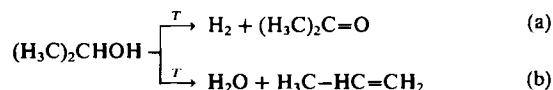
Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Raney-Nickel wird aus Ni/Al-Legierung mit hochprozentiger Alkalilauge hergestellt^[1] und industriell^[2a] wie im Labor^[2b] als aktiver Skelett-Katalysator vorzugsweise für Flüssigphasen-Hydrierungen genutzt. Physikalische Untersuchungen^[3] ergaben, daß das weitgehend uniforme Poren-Netzwerk je nach Darstellung bis zu 100 m² Oberfläche/g mit Bezirken geordneter Ni-Kristalle aufweist, und daß der Al-Anteil nicht nur die Textur beeinflusst, sondern auch als Elektronendonator auf das Ni(3d)-Band wirkt. Wir berichten hier über Umsetzungen gasförmiger organischer Verbindungen an festem Raney-Nickel^[1], die im Vergleich zur Pyrolyse dieser Verbindungen an Quarzwolle oder zur katalytischen Zersetzung an Nickelspänen bei erheblich niedrigeren Temperaturen mit bemerkenswerter Selektivität ablaufen.

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. H. P. Wolf
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Gasphasen-Reaktionen, 50. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Land Hessen, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 49. Mitteilung: H. Bock, B. Solouki, G. Maier, *Angew. Chem.* 97 (1985) 205; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 205.

Folgende Modellreaktionen wurden in einem horizontal angeordneten Festbett-Reaktor mit PE-spektroskopischer Analyse^[4] des Gasstroms (vgl. Abb. 1) untersucht: Die mit der Dehydratisierung konkurrierende Dehydrierung von 2-Propanol, die Decarbonylierung von Ameisensäuremethylester sowie die N₂-Abspaltung aus Diazoessigsäuremethylester [Reaktionen (a)–(e)].



2-Propanol wird beim Durchströmen einer 5cm-Schicht von Raney-Nickel bei Raumtemperatur und 10⁻² mbar etwa zur Hälfte zu Aceton dehydriert [Reaktion (a)]; der

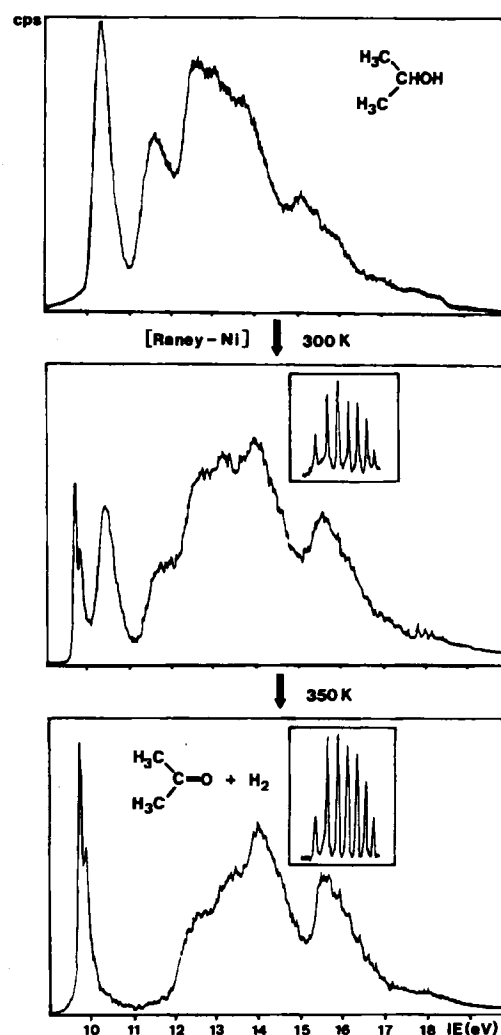


Abb. 1. He(I)PE-Spektren von 2-Propanol (oben) sowie vom Produktgemisch nach Überleiten über Raney-Nickel bei 300 K und 350 K (Mitte bzw. unten). Die feinstrukturierte H₂-Bande - aufgenommen nach Kondensation der Restgase bei 77 K - ist jeweils im Ausschnitt wiedergegeben.

entwickelte Wasserstoff läßt sich nach Ausfrieren der kondensierbaren Gase in einer zwischengeschalteten, mit flüssigem N₂ gekühlten Falle durch sein charakteristisches PES-Ionisationsmuster (Abb. 1, Mitte, Ausschnitt) nachweisen. Bei 350 K verläuft die H₂-Abspaltung quantitativ (Abb. 1, unten).

Gegenüber der Thermolyse von 2-Propanol an Quarzwolle, die bei 870 K mit der Wasserabspaltung zu Propen beginnt [Reaktion (b)] und bei der sich die Dehydrierung zu Aceton [Reaktion (a)] erst oberhalb 970 K nachweisen läßt, erniedrigt Raney-Nickel die hierfür erforderliche Temperatur um über 600 K! Die Katalyse durch Nickelspäne vergleichbarer Korngröße senkt die Dehydrierungstemperatur nur um 350 K^[1].

Für die Decarbonylierung von Ameisensäuremethylester [Reaktion (c); T₁] werden unter den gleichen Versuchsbedingungen noch größere Temperaturdifferenzen beobachtet^[1]. Die CO-Abspaltung beginnt an Quarzwolle bei 1100 K, an Nickelspänen bei 700 K und an Raney-Nickel bei 370 K. Das entstehende Methanol wird bei Temperaturerhöhung um nur 50 K vollständig zu CO und H₂ zersetzt [Reaktion (c); T₂]. Diese enorme katalytische Aktivität, die auch an anderen oberflächenreichen Ni_x-Kontakten beobachtet wird^[5], ist auf die bekannte günstige Chemisorption von Kohlenmonoxid^[6] und Wasserstoff^[3,6] an Ni-Oberflächen zurückzuführen.

Die stärksten Unterschiede zwischen thermischer und katalysierter Zersetzung werden für Diazoessigsäuremethylester gefunden^[1]: An Quarzwolle wird oberhalb 523 K außer N₂ auch CO abgespalten; im entstehenden Produktgemisch läßt sich Acetaldehyd PE-spektroskopisch an der nadelartigen Bande bei 10.26 eV nachweisen [Reaktion (d)]. An Raney-Nickel entwickelt sich N₂ dagegen bereits bei Raumtemperatur, und nach mehrstündigem Durchströmen von NN=CH-COOCH₃ bei 350 K kann in einer 77K-Kühlfalle ein Gemisch von Malein- und Fumarsäuredimethylester präparativ isoliert werden [Reaktion (e)]. Es liegt nahe, diesen überraschenden Befund durch Dimerisierung von Methoxycarbonylcarben an der Nickel-Oberfläche zu erklären – in Analogie zur Umsetzung von Diazomethan an Nickel zu Ethen in den klassischen Arbeiten von *Pettit* zum Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese^[7].

Eingegangen am 14. Februar 1985 [Z 1168]

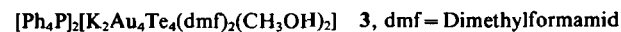
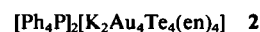
- [1] H. P. Wolf, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1985, zit. Lit. Arbeitsvorschrift für das verwendete Raney-Nickel: 27 g zerkleinerte und ausgesiebte (Korndurchmesser 1 mm) Ni/Al-Legierung (Degussa, 50 Gew.-% Ni) werden unter nachgereinigtem N₂ in 30 mL Wasser gelöst. Unter Kühlung wird langsam eine Lösung von 5.6 g KOH in 30 mL entgastem H₂O zugetropft. Nach Entwicklung von 4.7 L H₂ (entsprechend 3.8 g Al als Al₂O₃) wird die Reaktion durch Kühlung auf +3°C unterbrochen und das suspendierte Raney-Nickel unter N₂ in ein Reaktionsrohr zwischen Quarzwollepfropfen überführt. Bei 350°C wird unter 1 mbar 5 h getrocknet, 2 h im H₂-Strom aktiviert und anschließend unter 10⁻² mbar so lange ausgeheizt, bis die intensive PES-Ionisationsnadel von H₂O bei 12.62 eV verschwunden ist. Analyse nach Lösen in HCl und Abfiltrieren von 6.2% Al₂O₃; Ni(elektrogravimetrisch) 57.4%; Al (als Al₂O₃) 36.4%.
- [2] Vgl. z. B. a) K. Winnacker, L. Küchler: *Chemische Technologie*, Bd. 6 (*Organische Technologie II*), 4. Aufl., Hanser, München 1982; K. Weissert, H. J. Arpe: *Industrielle Organische Chemie*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978; b) S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer: *Integriertes Organisches Praktikum*, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- [3] Zusammenfassung: P. Fouilloux, *Appl. Catal.* 8 (1983) 1, zit. Lit.
- [4] Zusammenfassung: H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* 93 (1981) 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 432, zit. Lit.
- [5] Als oberflächenreiche Träger bewähren sich Bimsstein (Merck 2441) [1] oder Aktivkohle (Strem Chem. 4021), O. Breuer, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1984: Nach Imprägnierung mit Ni²⁺-Salz im Ultraschallbad wird mit Wasserstoff bei Temperaturen bis 720 K reduziert.

- [6] Zu Chemisorptionsuntersuchungen an Nickel-[111]-Flächen vgl. z. B. G. Ertl, *Angew. Chem.* 88 (1976) 423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 391 oder E. L. Muetterties, *ibid.* 90 (1978) 577 bzw. 17 (1978) 545, zit. Lit.
- [7] R. C. Brady III, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6181; 103 (1981) 1287. Vgl. hierzu auch die Zusammenfassung von W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117.

Synthese und Struktur neuer KAute-Polyanionen: [KAu₉Te₇]⁴⁻, [K₂Au₄Te₄(en)₄]²⁻ und [K₂Au₄Te₄(dmf)₂(CH₃OH)₂]²⁻

Von Robert C. Haushalter*

Im binären AuTe-System ist eine kongruent schmelzende Verbindung, AuTe₂, bekannt^[1]; daneben gibt es die Minerale Calverit^[2] und Krennerit^[3] (bei beiden handelt es sich um AuTe₂) als thermisch metastabiles Mineral Montbrayit Au₂Te₃^[4]. Die einzigen strukturell charakterisierten synthetischen AuTe-Verbindungen sind die Au^{III}-Spezies AuTe^[5] und AuTe₂X (X=Cl, Br, I)^[6]. Hingegen wurden in jüngster Zeit einige Thioaurate hergestellt, z. B. [AuS₉]⁹⁻^[7], [Au₂S₈]²⁻^[8] und [Au₁₂S₈]⁴⁻^[9]. Wir erhielten nun einige neue KAute-Polyanionen durch Extraktion ternärer KAute-Legierungen und berichten hier über die Salze



Bei unseren Untersuchungen zu ternären KAute-Legierungen synthetisierten wir ein gelb-braunes Material der Zusammensetzung K₃AuTe₂ 4, indem wir Kalium (5% Überschuß) mit AuTe₂ erhitzen. 4 löst sich leicht in sauerstofffreiem Wasser, aus Methanollösungen fällt jedoch langsam ein schwarzer Niederschlag aus. Wird 4 mit Methanol in Gegenwart von Ph₄PBr behandelt, so entsteht sofort ein kristalliner, oranger Festkörper; eine Lösung desselben in Dimethylformamid (DMF) ergibt bei Zugabe von weiterem Ph₄PBr in Methanol zwei Produkte: rote, dreieckige Plättchen von 1 und rote Prismen von 3.

Die Struktur des Anions in 1 (Abb. 1) läßt sich annähernd als Derivat eines [M₁₂X₈]⁴⁻-Würfels beschreiben, bei dem eine Ecke und drei Kanten fehlen^[10]. Von den intakten Thiocubanen [Au₁₂S₈]⁴⁻^[7] und [Cu₁₂S₈]⁴⁻^[11] ist die Struktur bekannt. Das Au₉Te₇-Gerüst im Anion von 1 bildet kein perfektes Würfelfragment, es ist vielmehr in Richtung der pseudodreizehnligen Achse durch das zentrale Te-Atom und die fehlende Würfecke gestaucht. Diese Stauchung rührt von bindenden Wechselwirkungen zwischen den Au-Atomen her. Die AuAu-Abstände in den Au₃-Einheiten liegen – mit zwei Ausnahmen (367 und 338 pm) – zwischen 303.9(2) und 322.1(2) pm (Durchschnitt: 313 pm). Im Vergleich dazu^[12] beträgt der AuAu-Abstand im Metall 288 pm und 363 pm in einem hypothetischen [Au₁₂Te₈]⁴⁻-Würfel mit einem AuTe-Abstand von 257 pm. Zwischen den Au₃-Einheiten ist der AuAu-Abstand viel länger (im Durchschnitt 389 pm). Die neun TeAuTe-Winkel betragen wie für Au^I erwartet nahezu 180° (173–180°, Durchschnitt 176°). Die Stauchung des Würfelfragments spiegelt sich

[*] Dr. R. C. Haushalter
Exxon Research and Engineering Company
Annandale, NJ 08801 (USA)