

kristallines Pulver, $F_p = 240\text{--}242^\circ\text{C}$ (Zers.); Umkristallisieren aus 1-Bromnaphthalin ergibt feine tiefrote Nadeln, $F_p = 245^\circ\text{C}$ (Zers.), $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 4:1): δ (bez. auf CDHCl_2) = 7.34 (m, 4 H, p-H), 7.45 (m, 8 H, m-H, m'-H), 7.67 (s, 4 H, H-3,4), 7.95 (m, 8 H, o-H, o'-H). MS (100 eV, 280°C): m/z 481 (32%), 480 (100, M^+), 479 (24), 403 (22), 241 (26), 240 (7), 78 (25); M , ber. 480.18780, gef. 480.18791.

6: Eine Suspension von 48 mg (0.1 mmol) 5 und 10 mg Pd/C in THF wird 48 h bei Raumtemperatur unter H_2 gerührt, bis die Fluoreszenz verschwindet. Man filtriert und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Nach dem Umkristallisieren des Rückstands aus $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$ (1:1 v:v) erhält man 46 mg (95%) 6 als farblose Kristalle, $F_p = 242^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.55–7.09 (m, 26 H, arom. H), 2.84 (s, 4 H, CH_2). MS (100 eV, 180°C): m/z 487 (3%), 486 (5, M^+), 244 (23), 243 (100), 166 (9), 165 (25), 115 (12), 91 (23), 77 (2).

9: 9 g (42 mmol) 7, 5.2 mL (42 mmol) 8 und 100 mg Hydrochinon werden in 60 mL Toluol gelöst. Man erhitzt 12 h auf 110°C, zieht das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand mit Methanol auf und trennt die ungelösten Bestandteile ab. Die auskristallisierende braune Masse wird vorsichtig mit wenig Aceton gewaschen, getrocknet und aus 1-Propanol umkristallisiert. Man erhält 5.5 g (33%) 9 als fast farblose Kristalle, $F_p = 167^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 4.1 (m, 1 H, H-2), 4.5 (m, 1 H, H-5), 5.77 (m, 2 H, H-3,4), 7.2–7.43 (m, 8 H, arom. H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CDCl_3): δ = 41.67 (d, C-4 oder C-3), 46.92 (d, C-3 oder C-4), 56.40 (s, C-6 oder C-1), 56.46 (s, C-1 oder C-6), 70.11 (s, C-7), 125.73 (CH), 125.83 (CH), 126.58 (CH), 127.43 (CH), 127.57 (CH), 128.43 (CH), 128.50 (CH), 129.78 (CH), 140.28 (s, C-1' oder C-2'), 143.34 (s, C-2' oder C-1').

10: 2.25 g (20 mmol) KO°Bu werden unter Argon in 100 mL wasserfreiem THF gelöst. In die auf -78°C gekühlte Lösung tropft man innerhalb von 15 min eine Lösung von 3.9 g (10 mmol) 9 in 50 mL wasserfreiem THF. Nach 1 h bei -30°C läßt man das Gemisch auftauen. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 50 mL CHCl_3 aufgenommen. Nach Filtration wird die Lösung auf ein Drittel eingeengt, mit der gleichen Menge n -Hexan versetzt und unter Kühlung zur Kristallisation gebracht. Man erhält 890 mg (28%) 10 als farblose Prismen, $F_p = 105\text{--}107^\circ\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 7.19 (dd, 1 H, H-4'), 7.45 (m, 2 H, p-H, H-3' oder H-5'), 7.55 (m, 2 H, m-H, m'-H), 7.65 (dd, 1 H, H-5' oder H-3'), 7.71 (d, 1 H, H-3 oder H-4), 7.86 (d, 1 H, H-4 oder H-3), 7.91 (m, 2 H, o-H, o'-H).

11, 12: 635 mg (2 mmol) 10 werden in 50 mL wasserfreiem THF unter Argon gelöst. In die auf -78°C gekühlte Lösung gibt man 0.65 mL 1.6 M $n\text{BuLi}$ in Hexan. Man läßt auftauen und saugt den violetten mikrokristallinen Niederschlag durch eine Porzellantröhre ab. Nach Waschen mit Diethylether und Trocknen an der Luft erhält man 95 mg (19%) eines 1:1-Gemisches von 11 und 12, $F_p = 210^\circ\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 4:1): δ (bez. auf CDHCl_2) = 7.17–7.78 (m, 32 H), 7.98 (m, 4 H, o-H (11), o'-H (11) oder o'-H (12)), 8.07 (m, 4 H, o-H (12), o'-H (12) oder o'-H (11)). MS (100 eV, 240°C): m/z 492 (2%, M^+), 414 (1), 247 (2), 91 (2), 84 (6), 78 (4), 77 (4), 44 (100). M , ber. 492.100646, gef. 492.1007767.

Eingegangen am 24. März,
ergänzte Fassung am 2. Mai 1986 [Z 1709]

[1] W. E. Billups, L.-J. Lin, E. W. Casserly, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3698.

[2] S. W. Staley, T. D. Norden, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3699.

[3] J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 1935.

[4] J. Agranat, *Org. Mass Spectrom.* 7 (1973) 907.

[5] B. Halton, P. J. Milsom, *Chem. Commun.* 1971, 814.

[6] B. Halton, A. D. Woolhouse, P. J. Milsom, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1977, 735.

[7] P. Müller, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 704.

Zur Natur der Ni- und Cu-Spezies in reduzierten Bimetallkatalysatoren $\text{Ni-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Von Gopinathan Sankar und C. N. Ramachandra Rao*

Ni^{2+} -Ionen in calcinierten $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren besetzen spinellartig sowohl Tetraeder- als auch Oktaederplätze^[1–3] und werden selbst bei hohen Temperaturen (770 K) von H_2 nicht reduziert. Die gleiche Koordination findet man für die Cu^{2+} -Ionen in calcinierten $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren^[1, 2, 4], wobei man bei höherer Cu-Konzentration das Ausscheiden von CuO beobachtet^[5], aber anders

[*] Prof. Dr. C. N. R. Rao, G. Sankar
Solid State and Structural Chemistry Unit
Indian Institute of Science
Bangalore 560012 (Indien)

als die Ni^{2+} - können die Cu^{2+} -Ionen mit H_2 reduziert werden. Daher interessierten wir uns für die Spezies, die in einem reduzierten $\text{Ni-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator, wie er beispielsweise für katalytische Hydrierungen eingesetzt wird, vorhanden sind. Zum einen soll Kupfer die Bildung von Ni^0 begünstigen^[6], zum anderen scheint Nickel die Reduktion von Cu^{2+} zu unterstützen. Über die Natur der Ni- und Cu-Spezies in reduzierten Bimetallkatalysatoren wurde noch nichts berichtet, wenn man davon absieht, daß Ertl et al.^[1] in $\text{Ni}_{23}\text{-Cu}_{77}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Proben Ni^0 -Spezies identifizieren konnten.

Wir haben $\text{Ni-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren mit folgenden Ni/Cu-Verhältnissen Röntgen-photo(ESCA)- und Auger(AES)-elektronenspektroskopisch untersucht: 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100. Der Gesamtgehalt an Metall betrug in den untersuchten Katalysatoren fünf Gewichtsprozent. Die Katalysatorproben wurden zunächst in Gegenwart von Luft 8 h bei 870 K calciniert. Anschließend wurden die Spektren nach in-situ-Reduktion (300 Torr H_2 -Druck, 6 h, 720 K) der Katalysatoren in der Probenkammer des Spektrometers^[7] aufgenommen. Als Referenzen für die ESCA-Bindungsenergien dienten das 2p-Niveau von Al (74.0 eV) in Al_2O_3 und das 4f_{7/2}-Niveau von Au (83.6 eV).

Calcinierte $\text{Ni-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren enthalten Ni^{2+} -Ionen als NiAl_2O_4 mit einer $\text{Ni}(2p_{3/2})$ -Bindungsenergie von etwa 856.6 eV. Die $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -Bindungsenergie ähnelt der in CuAl_2O_4 . ESCA-Spektren nach der Reduktion geben eindeutig Aufschluß über die vorliegenden Ni-Spezies: Abbildung 1 ($\text{Ni}(2p_{3/2})$ -Spektren) zeigt, daß bei höherem Kupfergehalt sowohl Ni^0 - als auch Ni^{2+} -Spezies (Bindungsenergie 853.2 bzw. 856.3 eV) im Katalysator enthalten sind, wobei der Anteil an Ni^0 mit dem an Kupfer wächst (Abb. 2). Dagegen sind die $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -Spektren weitgehend unabhängig von der Probenzusammensetzung. Aus ihnen läßt sich auch nicht entnehmen, ob Cu^0 -neben Cu^0 -Spezies gebildet werden, wie früher von Ertl et al.^[1] beobachtet wurde. Bei der Reduktion von $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren sollen Cu^0 -Ionen entstehen^[8]. Wir benutzten nun die Auger-Elektronenspektroskopie, um reduzierte $\text{Cu-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren auf Cu^0 - und Cu^0 -Spezies zu untersuchen. Das obere Spektrum in Abbildung 3 zeigt, daß tatsächlich beide Spezies vorkommen. In Einklang da-

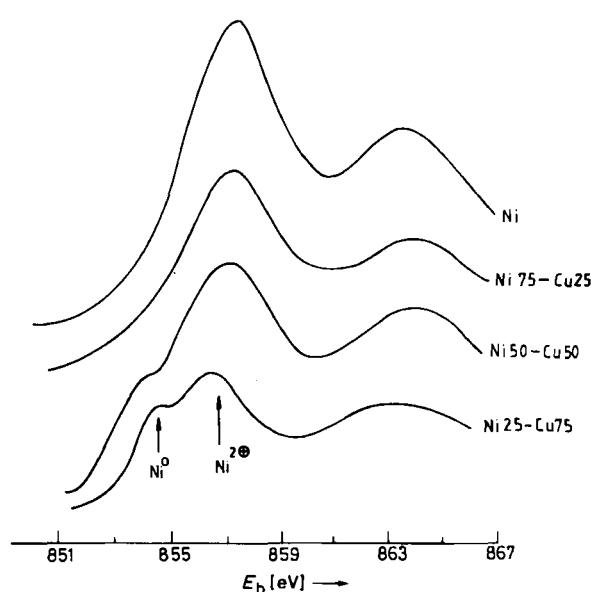


Abb. 1. $\text{Ni}(2p_{3/2})$ -Spektren (ESCA) der reduzierten $\text{Ni-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren; E_b = Bindungsenergie.

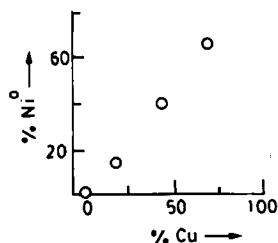


Abb. 2. Anteil von Ni⁰ am Gesamtnickelgehalt als Funktion des Kupfergehalts.

mit, daß der Anteil an Cu⁰ mit dem Gesamtkupfergehalt wächst, ist im AES-Spektrum von Cu25-Ni75/γ-Al₂O₃ kein Cu⁰ zu erkennen.

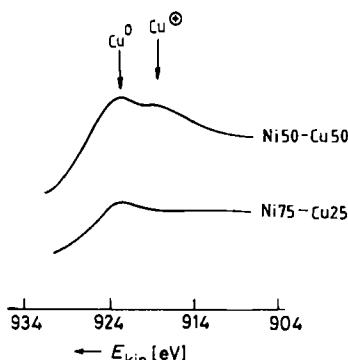


Abb. 3. Cu(L₃M_{4,5}M_{4,5})-Auger-Elektronenspektren der reduzierten Ni-Cu/γ-Al₂O₃-Katalysatoren; E_{kin} = kinetische Energie der Elektronen.

Mit diesen Studien wurde nicht nur nachgewiesen, daß reduzierte Ni-Cu/γ-Al₂O₃-Katalysatoren die Spezies Ni⁰, Ni²⁺, Cu⁰ und Cu⁺ enthalten, sondern auch, daß der Anteil an Ni⁰ mit dem Kupfergehalt, der an Cu⁰ mit dem Nickelgehalt wächst. Weitere Informationen sollen aus EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)-Untersuchungen erhalten werden.

Eingegangen am 24. März,
ergänzte Fassung am 3. Juni 1986 [Z 1710]

CAS-Registry-Nummern:
Ni: 7440-02-0 / Cu: 7440-50-8.

- [1] G. Ertl, R. Hierl, H. Knözinger, N. Thiele, H. P. Urbach, *Appl. Surf. Sci.* 5 (1980) 49.
- [2] R. Hierl, H. Knözinger, H. P. Urbach, *J. Catal.* 69 (1981) 475.
- [3] M. Lo Jacono, M. Schiavello, A. Cimino, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 1044.
- [4] R. M. Friedman, J. J. Freeman, F. W. Lytle, *J. Catal.* 55 (1978) 10.
- [5] M. Lo Jacono, M. Schiavello in B. Delmon, P. A. Jacobs, G. Ponchelet (Hrsg.): *Preparation of Catalysts*, Elsevier, Amsterdam 1976, S. 473.
- [6] A. Roman, B. Delmon, *J. Catal.* 30 (1973) 333.
- [7] ESCA-3-mark-II-Spektrometer der Firma VG Scientific.
- [8] M. Lo Jacono, A. Cimino, M. Inversi, *J. Catal.* 76 (1982) 320.

Übergangsmetall-induzierte CO-Einschiebung in die P=P-Bindung von Diphosphenen unter Bildung von Diphosphinomethanonderivaten**

Von Lothar Weber*, Klaus Reizig und Roland Boese

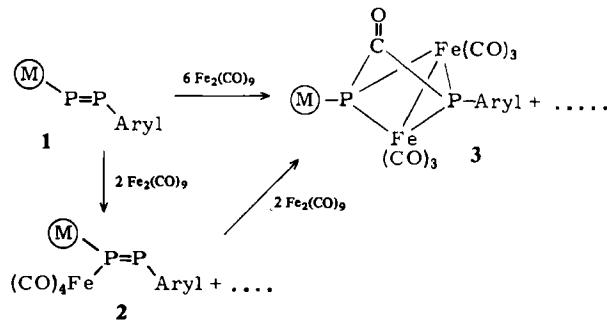
SbSb-Mehrachbindungen in Distiben-Übergangsmetallkomplexen werden von Lewis-Basen wie etwa PPh₃ unter Bildung von Stibandiykomplexen gespalten^[2]. Eine

vergleichbare Reaktion ließ sich bei den homologen Diarsen- und Diphosphenkomplexen bisher nicht beobachten^[3]. Dagegen ist der umgekehrte Prozeß – die Bildung eines Diphosphenkomplexes bei der Thermolyse eines Phosphandiykomplexes – bekannt^[4].

Wir beschreiben hier erstmalig die Übergangsmetall-induzierte Carbonylierung eines stabilen Diphosphens 1 unter Spaltung der P=P-Bindung. Hierbei werden P-metallierte Diphosphinomethanone („Diphosphoharnstoffe“) 3 erhalten.

Das Eisen-substituierte Diphosphen 1a^[1] reagiert mit Fe₂(CO)₉ im Molverhältnis 1:6 in Toluol bei 20°C zum gelben Komplex 3a in 45% Ausbeute, wobei geringe Mengen an braunem 2a als Nebenprodukt identifiziert werden können.

2a entsteht als Hauptprodukt bei der Umsetzung von 1a mit Fe₂(CO)₉ im Molverhältnis 1:2 und ist als erstes Zwischenprodukt bei der Umwandlung von 1a → 3a zu werten^[6]. Folgerichtig wird 2a durch Fe₂(CO)₉ im Überschuss in 3a überführt. Analog lassen sich die Rutheniumderivate 2b und 3b herstellen.



Aryl = 2,4,6-tBu₃C₆H₂; a, (M) = C₅Me₅(CO)₂Fe;
b, (M) = C₅Me₅(CO)₂Ru

Die P-CO-P-Funktionen von 3a und 3b geben sich im IR-Spektrum (Cyclopantan) jeweils als mittelstarke Bande bei 1692 cm⁻¹, im ¹³C-NMR-Spektrum als Doppeldublett bei δ = 209.82 bzw. δ = 208.60 zu erkennen. Die beiden nicht äquivalenten Phosphoratome werden im ³¹P-NMR-Spektrum als Doublets bei δ_{P1} = 234.3, δ_{P2} = 155.1 bzw. δ_{P1} = 202.7, δ_{P2} = 157.5 registriert (siehe Arbeitsvorschrift).

Die Röntgen-Strukturanalyse unterstreicht den Diphosphinomethancharakter von 3a (Abb. 1)^[5]. Die beiden nicht mehr direkt miteinander verknüpften Phosphor-

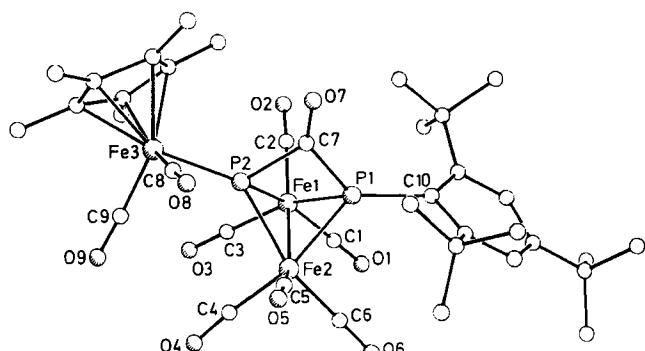


Abb. 1. Molekülstruktur von 3a im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Fe1-Fe2 2.568(1), Fe1-P1 2.272(2), Fe1-P2 2.278(2), Fe2-P1 2.272(1), Fe2-P2 2.288(1), Fe3-P2 2.249(2), P1-C7 1.855(5), P2-C7 1.884(5), C7-O7 1.187(7); P1-C7-P2 88.3(2), P1-C7-O7 137.7(4), P2-C7-O7 133.9(4), Fe1-P1-Fe2 68.8(1), Fe1-P2-Fe2 68.4(1), P1-Fe1-P2 69.9(1), P1-Fe2-P2 69.7(1).