

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, 4H, *p*-H), 7.45 (m, 8H, *m*-H, *m'*-H), 7.67 (s, 4H, H-3,4), 7.95 (m, 8H, *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_r 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, 26H, arom. H), 2.84 (s, 4H, 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, 1H, H-2), 4.5 (m, 1H, H-5), 5.77 (m, 2H, H-3,4), 7.2–7.43 (m, 8H, 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) KOtBu 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 eingeeengt, 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, 1H, H-4'), 7.45 (m, 2H, *p*-H, H-3' oder H-5'), 7.55 (m, 2H, *m*-H, *m'*-H), 7.65 (dd, 1H, H-5' oder H-3'), 7.71 (d, 1H, H-3 oder H-4), 7.86 (d, 1H, H-4 oder H-3), 7.91 (m, 2H, *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 1.6M *n*BuLi in Hexan. Man läßt auftauen und saugt den violetten mikrokristallinen Niederschlag durch eine Porzellanfritte 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, 32H), 7.98 (m, 4H, *o*-H (11), *o'*-H (11) oder *o'*-H (12)), 8.07 (m, 4H, *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_r 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 Ni-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Von Gopinathan Sankar und C. N. Ramachandra Rao*

Ni^{2+} -Ionen in calcinierten 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 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

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 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 Ni23-Cu77/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Proben Ni^0 -Spezies identifizieren konnten.

Wir haben 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 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^+ - neben Cu^0 -Spezies gebildet werden, wie früher von Ertl et al.^[1] beobachtet wurde. Bei der Reduktion von Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren sollen Cu^+ -Ionen entstehen^[8]. Wir benutzten nun die Auger-Elektronenspektroskopie, um reduzierte Cu-Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren auf Cu^+ - und Cu^0 -Spezies zu untersuchen. Das obere Spektrum in Abbildung 3 zeigt, daß tatsächlich beide Spezies vorkommen. In Einklang da-

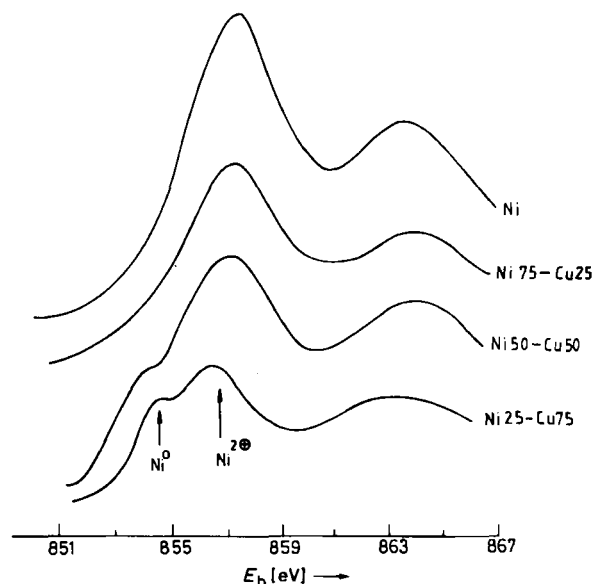


Abb. 1. $\text{Ni}(2p_{3/2})$ -Spektren (ESCA) der reduzierten Ni-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren; E_b = Bindungsenergie.

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

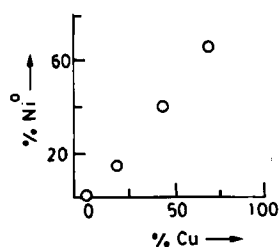


Abb. 2. Anteil von Ni^0 am Gesamtnickelgehalt als Funktion des Kupfergehalts.

mit, daß der Anteil an Cu^0 mit dem Gesamtkupfergehalt wächst, ist im AES-Spektrum von $\text{Cu}_{25}\text{-Ni}_{75}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kein Cu^0 zu erkennen.

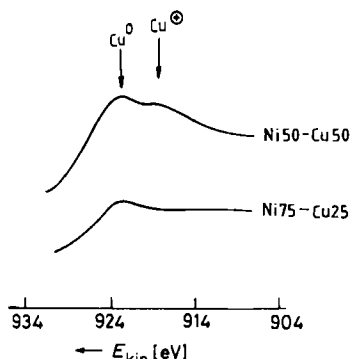


Abb. 3. $\text{Cu}(\text{L}_3\text{M}_{4.5}\text{M}_{4.5})$ -Auger-Elektronenspektren der reduzierten $\text{Ni-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren; E_{kin} = kinetische Energie der Elektronen.

Mit diesen Studien wurde nicht nur nachgewiesen, daß reduzierte $\text{Ni-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren die Spezies Ni^0 , Ni^{2+} , Cu^0 und Cu^+ enthalten, sondern auch, daß der Anteil an Ni^0 mit dem Kupfergehalt, der an Cu^0 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 $\text{P}=\text{P}$ -Bindung von Diphosphenen unter Bildung von Diphosphinomethanonderivaten**

Von Lothar Weber*, Klaus Reizig und Roland Boese

SbSb-Mehrfachbindungen in Distiben-Übergangsmetallkomplexen werden von Lewis-Basen wie etwa PPh_3 unter Bildung von Stibandiylkomplexen gespalten^[2]. Eine

[*] Prof. Dr. L. Weber, Dipl.-Chem. K. Reizig, Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

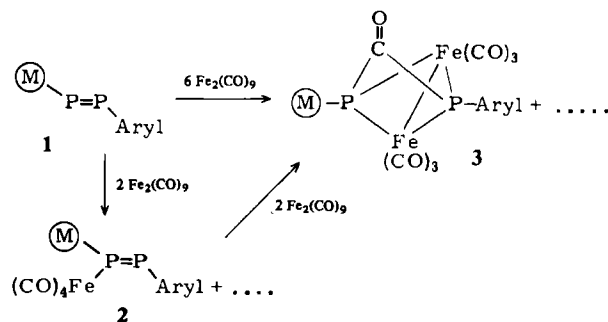
[**] Übergangsmetall-substituierte Diphosphen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der Degussa AG, Hanau, gefördert. 1. Mitteilung: [1].

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 Phosphandiylkomplexes – bekannt^[4].

Wir beschreiben hier erstmalig die Übergangsmetall-induzierte Carbonylierung eines stabilen Diphosphen 1 unter Spaltung der $\text{P}=\text{P}$ -Bindung. Hierbei werden P -metallisierte Diphosphinomethanone („Diphosphoharnstoffe“) 3 erhalten.

Das Eisen-substituierte Diphosphen **1a**^[1] reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 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 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ im Molverhältnis 1:2 und ist als erstes Zwischenprodukt bei der Umwandlung von **1a** → **3a** zu werten^[6]. Folgerichtig wird **2a** durch $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ im Überschuß in **3a** überführt. Analog lassen sich die Rutheniumderivate **2b** und **3b** herstellen.



$\text{Aryl} = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$; **a**, $\text{M} = \text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe}$;
b, $\text{M} = \text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Ru}$

Die $\text{P}-\text{CO}-\text{P}$ -Funktionen von **3a** und **3b** geben sich im IR-Spektrum (Cyclopentan) jeweils als mittelstarke Bande bei 1692 cm^{-1} , im ^{13}C -NMR-Spektrum als Doppeldublett bei $\delta = 209.82$ bzw. $\delta = 208.60$ zu erkennen. Die beiden nicht äquivalenten Phosphoratome werden im ^{31}P -NMR-Spektrum als Dubletts bei $\delta_{\text{P}_1} = 234.3$, $\delta_{\text{P}_2} = 155.1$ bzw. $\delta_{\text{P}_1} = 202.7$, $\delta_{\text{P}_2} = 157.5$ registriert (siehe Arbeitsvorschrift).

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

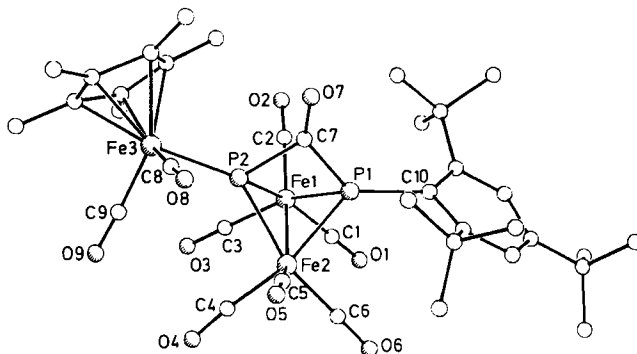


Abb. 1. Molekülstruktur von **3a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Fe1-Fe2 2.568(1), Fe1-P1 2.272(2), Fe1-P2 2.278(2), Fe2-P1 2.272(1), Fe2-P2 2.288(1), Fe3-P2 2.249(2), P1-C7 1.855(5), P2-C7 1.884(5), C7-O7 1.187(7); P1-C7-P2 88.3(2), P1-C7-O7 137.7(4), P2-C7-O7 133.9(4),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