

Lösungsmitteln mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$ Kontaktpaare, die in nichtsolvatisierte Ionen dissoziieren ($\Delta H_{\text{Diss.}} = -1,3$ kcal/mol in THF und $-2,3$ kcal/mol in DMÄ). Na^+ hingegen bildet mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$ Ionenpaare unter Ein-schluß von Lösungsmittelmolekülen, die in ein solvati-siertes Na^+ und ein nichtsolvatisiertes $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$ dis-soziieren ($\Delta H_{\text{Diss.}} = -1,3$ kcal/mol in THF und $-1,8$ kcal/mol in DMÄ).

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit für Kup-ferperchloratdihydrat als Funktion der Salzkonzentra-tion ist in mehreren Lösungsmitteln negativ [239].

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Leit-fähigkeit sowie der Dissoziationskonstante potentieller Elektrolyte und der Assoziationskonstante echter Elektrolyte ist Thema folgender weiterer Untersuchun-gen [157, 186, 240–245].

Die Leitfähigkeitserniedrigung bei Drucksteigerung wird in der theoretischen Untersuchung von Ebeling, Falkenhagen und Kraeft [213] aus der bei Drucksteige-rung je Volumeneinheit zusätzlich auftretenden Zahl

[239] P. T. Armitage u. C. M. French, J. chem. Soc. (London) 1963, 743.

[240] A. S. Quist, E. U. Franck, H. R. Jolley u. W. L. Marshall, J. phys. Chem. 67, 2453 (1963).

[241] A. S. Quist, W. L. Marshall u. H. R. Jolley, J. phys. Chem. 69, 2726 (1965).

[242] F. H. Fischer u. D. H. Davies, J. phys. Chem. 69, 2595 (1965).

[243] S. D. Hamann, P. J. Pearce u. W. Strauss, J. phys. Chem. 68, 375 (1964).

[244] J. M. Beard u. P. H. Plesch, J. chem. Soc. (London) 1964, 4879.

[245] E. J. Del Rosario u. J. E. Lind jr., J. phys. Chem. 70, 2876 (1966).

von Lösungsmittelmolekülen, die als neutrale Kom-ponente behandelt werden, erklärt. Die Ergebnisse der Untersuchungen von Hensel und Franck [246] über die Druckabhängigkeit wäßriger Salzlösungen werden auf diese Weise gut beschrieben.

Die Dispersion der Leitfähigkeit (1–100 kHz) von Te-trabutylammoniumpikrat in Dichlorbenzol-Benzol-Mischungen untersuchten Nanney und Gilkerson [247]. Bei kleinen Salzkonzentrationen folgt die Erklärung aus der Debye-Falkenhagen-Theorie, während bei höheren Salzkonzentrationen die Relaxation des Ionenpaargleichgewichtes zur Deutung der Leit-fähigkeitsänderung herangezogen wird.

Der Wieneffekt für wäßrige Lösungen von Uranyl-salzen (5 bis 65 °C) wurde von Spinnler und Patter-son untersucht [248].

Die numerischen Rechnungen zu dieser Arbeit konnten mit freundlicher Genehmigung von Herrn Professor Dr. J. Dörr im Rechenzentrum der Universität des Saar-landes ausgeführt werden, wofür ich an dieser Stelle danken möchte. Herrn Dr. G. Schwitzgebel danke ich für die Durchführung der Rechnungen und die Ausarbei-tung der dazu notwendigen Programme. Frl. K. Lenz und Herrn Dipl.-Chem. G. Schmeer danke ich für ihre Hilfe bei der Anfertigung des Manuskriptes und der Zeichnungen.

Eingegangen am 3. Januar 1967, ergänzt am 5. Januar 1968 [A 623]

[246] F. Hensel u. E. U. Franck, Z. Naturforsch. 19a, 127 (1964).

[247] T. R. Nanney u. W. R. Gilkerson, J. phys. Chem. 69, 1338 (1965).

[248] J. F. Spinnler u. A. Patterson, J. phys. Chem. 69, 500, 508, 513 (1965).

Die Reduktion organischer Verbindungen mit Chrom(II)-Salzen

VON J. R. HANSON[*] UND E. PREMIZIC[**]

Chrom(II)-Salze lassen sich in der organischen Chemie für vielerlei Reduktionen ver-wenden; beispielsweise werden Alkylhalogenide in Alkane, günstig substituierte Olefine ebenfalls in Alkane und Alkine in trans-Olefine übergeführt. Einige Epoxyketone werden zu α,β -ungesättigten Ketonen oder β -Hydroxyketonen reduziert, und ein Nitrosteroid gab eine Hydroxy-hydroxyiminoverbindung. Die Reduktion von Alkylhalogeniden soll über freie Radikale verlaufen; das abgespaltene Halogenatom wird als Brücke zwischen zwei Chromatomen eingebaut.

1. Einleitung

Traube und Passarge berichteten 1916, daß eine saure wäßrige Chrom(II)-chlorid-Lösung in einer inerten Atmosphäre Malein- und Fumarsäure zu Bernstein-säure reduzierte [1]. Eine Suspension von Chrom(II)-

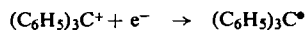
hydroxid, die aus Chrom(II)-chlorid und Natronlauge erhalten wurde, reduzierte Zimtsäure zu β -Phenyl-propionsäure. Stickoxid wurde in sauren und alka-lischen Lösungen durch Chrom(II)-Salze quantitativ zu Ammoniak reduziert, Nitrite dagegen nicht. Auch ein Oxim konnte reduziert werden: Benzaldoxim gab in alkalischer Lösung bei 100 °C Benzylamin.

[*] J. R. Hanson
The Chemical Laboratory, University of Sussex
Brighton (England)

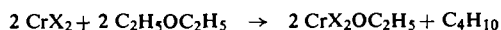
[1] W. Traube u. W. Passarge, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1692 (1916).

[**] E. Premizic
New England Institute for Medical Research
P.O. Box 308
Ridgefield, Conn. 06877 (USA)

Um 1925 wurde gefunden, daß Titan(III)-, Chrom(II)- und Vanadium(II)-Salze wirksame Agentien zur Erzeugung freier Radikale sind. Beispielsweise stellten *Conant* und *Sloan*^[2] mit saurem Vanadium(II)-chlorid freie Radikale aus Triphenylmethyl-pyryliumchlorid und Phenylxanthenol dar. Eine Einelektronenübertragung zum Carboniumion, das aus Triphenylmethanol entstanden war, führte somit zum Triphenylmethyl-Radikal.



Bei der Reduktion aromatischer α,β -ungesättigter Ketone entstanden auch oft dimere Produkte^[3,4]. *Hein, Farl* und *Baer* beobachteten 1930^[5] bei der Einwirkung von Chrom(II)-halogeniden auf Diäthyläther die Bildung der Verbindungen $\text{CrX}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (X = Cl, Br oder J) mit dreiwertigem Chrom.



Ähnliche Verbindungen wurden auch mit Dioxan und Benzyläthyläther, nicht dagegen mit aromatischen Äthern wie Anisol und Phenethol bei Raumtemperatur erhalten. Mit Anilin, Pyridin und Piperidin entstanden Diaminokomplexe der Zusammensetzung $\text{CrX}_2\text{OC}_2\text{H}_5(\text{amin})_2$.

v. Braun und *Rudolph*^[6] verwendeten 1934 Chrom(II)-chlorid zur Reduktion von Carbimidsäurechloriden zu Schiffschen Basen. *Cole* und *Julian*^[7] beschrieben 1945 die Anwendung von saurem Chrom(II)-chlorid zur Dehalogenierung von 5,6-Dibrom-3-keto-steroiden. Mit saurem Chrom(II)-sulfat stellte *Royer*^[8] 5,5'-Biacridyl aus 5-Chloracridin dar. Zu den neueren Anwendungsmöglichkeiten dieses Reagens gehört die Reduktion von Epoxy-ketonen^[9]. Seit die anorganische Chemie des Reaktionssystems, insbesondere die Bedeutung der Brückenkomplexe^[10], besser bekannt ist, läßt sich auch der Ablauf der Reduktion besser verstehen^[11–15].

[2] *J. B. Conant* u. *A. W. Sloan*, *J. Amer. chem. Soc.* **45**, 2466 (1923); *J. B. Conant* u. *A. W. Sloan*, *ibid.* **47**, 472 (1925); *J. B. Conant* u. *R. E. Lutz*, *ibid.* **47**, 881 (1925); *J. B. Conant*, *L. F. Small* u. *B. S. Taylor*, *ibid.* **47**, 1959 (1925); *J. B. Conant* u. *H. B. Cutter*, *ibid.* **48**, 1016 (1926).

[3] *W. Traube* u. *W. Lange*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **58**, 2773 (1925).

[4] *K. Ziegler*, *F. A. Fries* u. *F. Salzer*, *Liebigs Ann. Chem.* **448**, 249 (1926).

[5] *F. Hein*, *H. Farl* u. *H. Baer*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **63**, 1418 (1930).

[6] *J. von Braun*, *W. Rudolph*, *H. Kooper* u. *W. Pinkernelle*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **67**, 269, 1735 (1934).

[7] *W. Cole*, *P. L. Julian*, *A. Magnani* u. *E. W. Meyer*, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 1728 (1945).

[8] *R. Royer*, *J. chem. Soc. (London)* **1949**, 1663.

[9] *W. Cole* u. *P. L. Julian*, *J. org. Chemistry* **19**, 131 (1954).

[10] *H. Taube* u. *H. Myers*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 2103 (1954).

[11] *F. A. L. Anet* u. *E. Leblanc*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2649 (1957).

[12] *D. H. R. Barton*, *N. K. Basu*, *R. H. Hesse*, *F. S. Morehouse* u. *M. M. Pechet*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 3016 (1966).

[13] *C. E. Castro*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1601 (1961).

[14] *J. K. Kochi* u. *F. F. Rust*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2017 (1961).

[15] *L. H. Slaugh* u. *J. H. Raley*, *Tetrahedron* **20**, 1005 (1964).

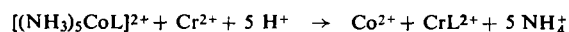
Chrom(II)-chlorid kann schnell durch Reduktion von Chrom(III)-chlorid mit Zink und Salzsäure dargestellt werden; Chrom(II)-acetat wird als relativ unlösliches Salz nach der Zugabe von Natriumacetat zur CrCl_2 -Lösung erhalten. Beide Verbindungen lassen sich bei Raumtemperatur unter Stickstoff oder Kohlendioxid recht gut handhaben.

2. Die Rolle der Brückenliganden bei Reduktionen mit Chrom(II)-Ionen

Chrom(II)-Salze reagieren mit Ionen vom Typ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$, die dabei als oxidierende Agentien wirken, unter quantitativer Übertragung von X zum reduzierenden Agens^[10]. Im System mit X = Cl verläuft die Übertragung ohne Austausch mit den Chloridionen der Lösung. Dies deutet darauf hin, daß während des Elektronenüberganges ein aktivierter Komplex vorliegt, in dem X gleichzeitig an Cr und Co gebunden ist, d.h. $\text{Co}\cdots\text{X}\cdots\text{Cr}$. Ein weiterer Beweis hierfür wird in der Austauschreaktion zwischen Cr^{2+} und CrCl^{2+} gesehen^[16]. Solche durch Brücken aktivierte Komplexe werden auch von anderen Ionen und Atomen gebildet: Ti^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{IV} , V^{2+} , V^{3+} , V^{IV} , V^V , Cr^{2+} . Die Art der Brückengruppe bestimmt die Geschwindigkeit dieser Austauschreaktionen. So verringert sich die Geschwindigkeit im System $\text{Cr}^{II}/\text{Cr}^{III}$, in dem das Zwischenprodukt $(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}^{3+}\cdots\text{X}\cdots\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5$ die Brückengruppe als Teil der inneren Koordinationsschalen beider Ionen enthält, in der Reihe $\text{X} = \text{Br}^- > \text{N}_3^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O}$ um den Faktor 10^7 ^[17].

Auch organische Anionen können bei derartigen Redoxreaktionen als Brückengruppen fungieren, und auch hier beeinflußt die Natur der Koordinationsschale die Reaktion. Beispielsweise wird freies Oxalat von Chrom(II)-perchlorat schnell zu Glykolat, an Cr^{III} gebundenes Oxalat dagegen nur sehr schwer reduziert^[18].

Sebera und *Taube*^[19] unternahmen kinetische Untersuchungen der Reaktionen von Chrom(II)-Ionen mit Komplex-Ionen des Typs $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{III}\text{L}]^{2+}$, in denen L ein organischer Ligand wie Succinat, Succinatmonomethylester, Fumarat, Fumaratmonomethylester oder eine der drei isomeren Phthalsäuren sein kann. Kobalt(III)-komplexe haben eine Absorption bei 350 nm ($\epsilon = 53\text{--}79$), mit deren Hilfe die Reaktionen gut verfolgt werden können. Das System wandelt sich nach der Bruttoreaktion



in den Chrom(III)-Komplex um. Während der Reaktion greift das Chrom(II)-Ion eine benachbarte Gruppe an, beispielsweise die dem Co^{III} benachbarte Carboxygruppe, ausgenommen bei der Reaktion von Fumarat, Monomethylfumarat und Terephthalsäure,

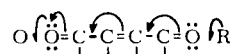
[16] *H. Taube* u. *E. L. King*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 4053 (1954).

[17] *D. L. Ball* u. *E. L. King*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1091 (1958).

[18] *R. M. Milburn* u. *H. Taube*, *J. phys. Chem.* **64**, 1776 (1960).

[19] *D. K. Sebera* u. *H. Taube*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1785 (1961).

weil hier eine Konjugation zwischen der freien und der das Co(III)-Zentrum tragenden Carboxygruppe besteht. Der Elektronenübergang zwischen dem solvatisierten Cr^{2+} und dem $[(\text{NH}_3)_5\text{CoL}]^{2+}$ erfolgt dann durch einen Angriff der reduzierenden Spezies an der freien Carboxygruppe^[20]. Taube et al. entwickelten folgende Vorstellung für die „Elektronenleitung“ durch ein konjugiertes System:



Viele organische Liganden, aromatische wie heterocyclische, dienen bei Untersuchungen der Elektronenübertragung als Brückengruppen. Gould und Taube^[21] zeigten, daß die Reduktionsgeschwindigkeit auch von den Substituenten des Liganden L und von der Stabilität des gebildeten Komplexes abhängt und daß während der Reduktionen freie Radikale auftreten, die ihrerseits die Reaktionsgeschwindigkeiten beeinflussen. Beispielsweise soll die Reduktion von Pyridin-2- und -4-carboxylat dadurch begünstigt werden, daß das Elektron während der Übertragung im Pyridinring des intermediär gebildeten Radikals delokalisiert werden kann.

Wie andere Untersuchungen ergaben, können Chrom(II)-Ionen auch mit 2,5-Dihydroxy-*p*-benzoquinonen Komplexe bilden^[22].

3. Bildung von Organochrom-Komplexen

Bei ihren spektroskopischen Untersuchungen der Reaktion von Benzylhalogeniden mit Chrom(II)-perchlorat in wäßriger Perchlorsäure bewiesen Anet und Leblanc^[11] die Bildung eines Benzyl-pentaaquo-chrom(III)-perchlorats. Der Komplex gab beim Erhitzen in Abwesenheit von Sauerstoff über Benzylradikale Bibenzyl, in Gegenwart von Sauerstoff jedoch hauptsächlich Benzaldehyd. Bei der Reduktion von Benzylchlorid mit Chrom(II)-chlorid in wäßriger Salzsäure entstand Toluol. Der zuerst gebildete Komplex $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^{2+}$ enthält in der Koordinationssphäre des Metall-Ions ein Chlorid-Ion und Wassermoleküle; das Chlorid-Ion begünstigt die Reduktion, indem es eine Brücke zu einem weiteren reduzierenden Chrom(II)-Ion bildet. Bei der Dissoziation dieses neuen Chrom(II)-Komplexes werden Benzylanionen frei, die mit dem Lösungsmittel zu Toluol reagieren. Allyl- und Phenacylchlorid werden von Chrom(II)-perchlorat in ähnlicher Weise reduziert.

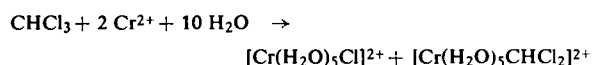
Anet^[23] erhielt bei der Reduktion von Chloroform mit einer wäßrigen Chrom(II)-perchlorat-Lösung die Komplexe Chloro-pentaaquo-chrom(III)-perchlorat und $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{CHCl}_2]^{2+}$, dessen Struktur der des aus Benzylchlorid erhaltenen Komplexes^[11] $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^{2+}$ entspricht.

[20] R. T. M. Fraser u. H. Taube, J. Amer. chem. Soc. 83, 2239 (1961).

[21] E. S. Gould u. H. Taube, J. Amer. chem. Soc. 86, 1318 (1964).

[22] R. C. Linek u. H. Taube, J. Amer. chem. Soc. 85, 2187 (1963).

[23] F. A. L. Anet, Canad. J. Chem. 37, 58 (1959).

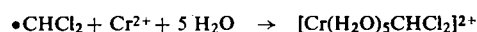


Der Komplex ist wie beim Chrom üblich oktaedrisch mit den fünf Wassermolekülen und dem Dichlormethyl-Anion als Liganden aufgebaut. Wie andere Chrom(III)-Komplexe lassen sich auch diese Organochrom-Ionen nur schwierig substituieren^[24]. Im Gegensatz zum Benzylkomplex, der sich beim Erhitzen unter Bildung von Bibenzyl zersetzt, entstehen aus dem Dichlormethylkomplex weder das analoge Tetrachloräthan noch sein Reduktionsprodukt Dichloräthylen; stattdessen werden Chlorid-Ionen abgegeben. Der Dichlormethylkomplex reagiert nicht mit Sauerstoff, SO_2 und HgCl_2 und wird auch von Wasserstoff/Palladium nicht reduziert; er verhält sich somit anders als der Benzylkomplex^[11].

Die Reduktion von Chloroform könnte über folgende Stufen verlaufen: Zuerst wird in einer Einelektronenreduktion direkt ein Chloratom auf das Chrom übertragen.

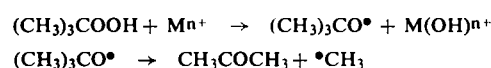


Danach kann das freie Radikal entweder dimerisieren oder mit einem weiteren Chrom(II)-Ion das Organochrom-Ion bilden.



Wenn sich das Organochrom-Ion schnell bildet, wird nur eine geringe Dimerisation beobachtet.

Wie aus Untersuchungen von Kochi und Rust hervorgeht^[14], können die Reaktionen aber auch komplizierter sein. Die Reduktion von tert.-Butylhydroperoxid in wäßriger Lösung mit Metallionen niedriger Wertigkeit gibt Methylradikale; wird beispielsweise TiCl_3 als reduzierendes Agens verwendet



(s. [25]), so hängt die relative Ausbeute an Äthan oder Methan davon ab, ob weitere Metallionen anwesend sind oder nicht. Bei der Dimerisierung von Methylradikalen erweisen sich Übergangsmetallionen als besonders wirksam. Selbst wenn sie sich nur als Spuren im TiCl_3 befinden, können sie bereits das Ergebnis beeinflussen.

Das Auftreten der Komplexe aus freien Radikalen und Metallionen hat noch eine weitere Konsequenz. Die Komplexe dürften eine längere Lebensdauer als die einfachen freien Alkylradikale und eine geringere Tendenz haben, Wasserstoff, beispielsweise aus dem Lösungsmittel, zu abstrahieren.

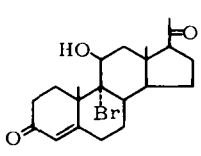
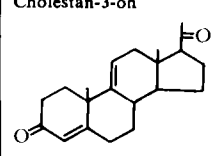
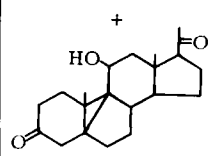
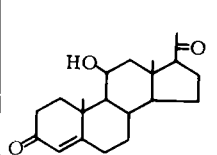
4. Reduktion von Alkylhalogeniden

Die Reduktion von Alkylhalogeniden durch Chrom(II)-Salze ist eine der am besten bekannten Verwendungsmöglichkeiten dieses Reagens. Einige Beispiele sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

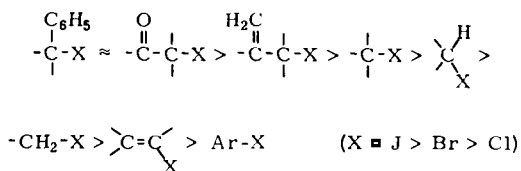
[24] H. Taube, Chem. Reviews 50, 69 (1952).

[25] W. T. Dixon u. R. O. C. Norman, J. chem. Soc. (London) 1963, 3119.

Tabelle 1. Reaktionen organischer Halogenverbindungen mit Chrom(II)-Salzen.

Verbindung	Reduktionsmittel	Lösungsmittel	Produkt	Ausb. (%)	Lit.
CHCl ₃	Cr(ClO ₄) ₂ /HClO ₄	H ₂ O	Cr(H ₂ O) ₅ CHCl ₂ ²⁺		[23]
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ Br	CrSO ₄	DMF	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃		[26]
CH ₂ Cl-CO ₂ H	CrCl ₂ /HCl	H ₂ O	CH ₃ -CO ₂ H		[3]
CH ₂ =CH-CH ₂ Cl	Cr(ClO ₄) ₂ /HClO ₄	H ₂ O	CH ₂ =CH-CH ₃		[11]
CH ₂ =CH-CH ₂ Cl	CrSO ₄ /H ₂ O	THF/H ₂ O	CH ₂ =CH-CH ₃		[13, 26]
CH ₂ =CH-CH ₂ Br	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CrSO}_4/\text{H}_2\text{O} \\ \text{CrCl}_2/\text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$	THF/H ₂ O	CH ₂ =CH-CH ₃	95	[15]
<i>cis</i> -ClHC=CH-CH ₂ Cl	CrSO ₄ /H ₂ O	DMF	(CH ₂ =CH-CH ₂) ₂	83	
BrCH ₂ -CH ₂ Br	CrSO ₄ /H ₂ O	DMF	CH ₂ =CH-CH ₃		[26]
BrCH ₂ -CH ₂ OH	CrSO ₄ /H ₂ O	DMF	CH ₂ =CH ₂		[26]
BrCH ₂ -CH ₂ -NH ₂ Br	CrCl ₂ /HCl/H ₂ O	H ₂ O	CH ₂ =CH ₂		[27]
BrCH ₂ -CHBr-CH ₂ Cl	CrCl ₂ /HCl/H ₂ O	H ₂ O	CH ₂ =CH ₂		[27]
	CrSO ₄	DMF/H ₂ O (5 min)	CH ₂ =CH-CH ₂ Cl		[26]
CH ₂ =CBr-CH ₂ Br	CrSO ₄	DMF	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 \end{array} \right.$	74	[26]
CH ₂ =C(C ₆ H ₅) ₂	CrSO ₄ /HClO ₄ /HCl	Dioxan	2,2,3,3-Tetraphenylbutan	26	[13]
<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄ -CO-CH ₂ Br	CrSO ₄ /H ₂ O	DMF	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -CO-CH ₃		[26]
C ₆ H ₅ -CH=CH-CCl=N-C ₆ H ₅	CrCl ₂	Äther	C ₆ H ₅ -CH=CH-CHO		[6]
2-Brom-cholestan-3-on	CrCl ₂	Aceton	Cholestan-3-on		[28]
	Cr(CH ₃ COO) ₂	THF/H ₂ O			[12, 29]
	Cr(CH ₃ COO) ₂	DMSO/H ₂ O			
	Cr(CH ₃ COO) ₂ n-C ₄ H ₉ SH	DMSO			

Die Reaktivität der Halogenverbindungen nimmt in folgender Reihe ab [26]:



Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, daß bei der Umsetzung mit Cr²⁺ sehr verschiedenartige Produkte entstehen können. Beispielsweise geben Monohalogenide hauptsächlich Dimerisations- oder Reduktionsprodukte. Aus Monohalogen-Verbindungen mit einem benachbarten Halogen-, Hydroxy- oder anderen anionischen Substituenten entstehen auch Olefine; in Gegenwart α,β -ungesättigter Ketone können sich cyclische Verbindungen bilden.

Das Entstehen dieser Produkte kann reaktionsmechanistisch erklärt werden. Bei Untersuchungen der Re-

duktion von Carboniumionen zu freien Radikalen durch stark reduzierende Übergangsmetallsalze niedriger Wertigkeit war der Einfluß von Halogenid-Ionen besonders augenfällig. So ändern Chrom(II)-Salze die Richtung der Reaktionen des 1,1-Diphenyläthylkations [13]; statt des Radikals bilden sich Dimere, wenn Halogenid-Ionen anwesend sind. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde ein organisches Halogenid als Zwischenprodukt vermutet. Nach anderer Ansicht sollen die Halogenid-Ionen die Reaktion zwar begünstigen, aber nicht unbedingt notwendig sein; die Reduktion soll ohne Halogenid-Ionen lediglich langsamer verlaufen [15].

Als ersten Schritt der Alkylhalogenidreduktion kann man einen Angriff des Chrom(II)-Ions auf das Halogenatom ansehen. Im zweiten Schritt wandert das Alkylradikal zum Chrom, gleichzeitig erfolgt ein Ein-Elektronenübergang von einem zweiten Chrom(II)-Ion über ein brückenbildendes Anion. Die Art der Zersetzung dieses Zwischenproduktes (Eliminierung, Protonolyse oder Reaktion mit unumgewandeltem organischem Halogenid) könnte dafür verantwortlich sein, welche Reaktionsprodukte überwiegen.

Das Auftreten eines freien Radikals vor der Bildung der Kohlenstoff-Chrom-Bindung wird durch Reaktionen in Gegenwart von Wasserstoffdonatoren (n-Butylthiol, 1,4-Cyclohexadien, 1-Benzyl-1,4-dihydro-nicotinamid) gestützt [12, 29]. So werden 9 β -Brom-11 β -

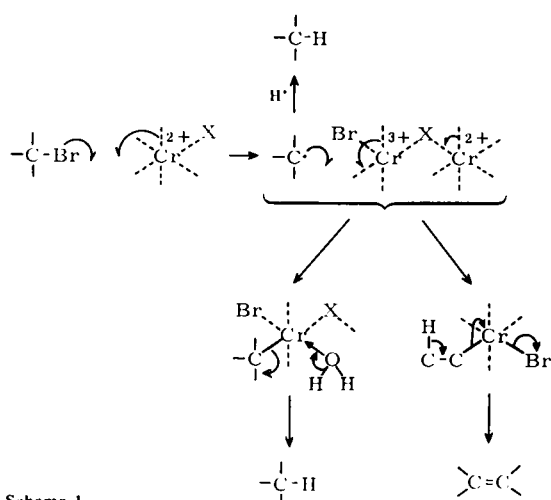
[26] C. E. Castro u. W. C. Kray, J. Amer. chem. Soc. 85, 2768 (1963); 64, 4603 (1964).

[27] F. A. L. Anet u. E. Isabelle, Canad. J. Chem. 36, 589 (1958).

[28] G. Rosenkranz, J. Pataki, J. Gatica u. C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. 72, 4081 (1950); J. J. Beereboom, C. Djerassi, D. Ginsburg u. L. F. Fieser, ibid. 75, 3500 (1953).

[29] D. H. R. Barton u. N. K. Basu, Tetrahedron Letters 1964, 3151; C. H. Robinson, O. Gnoj, E. P. Oliveto u. D. H. R. Barton, J. org. Chemistry 31, 2749 (1966).

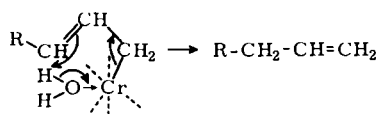
hydroxysteroide mit Cr(II)-halogeniden in Anwesenheit eines H-Donators schnell zu 11 β -Hydroxysteroiden reduziert. Die Reaktion könnte nach Schema 1 verlaufen.



Schema 1.

Es gibt eine Reihe interessanter Konsequenzen dieser Reaktion. Beispielsweise führt die Chrom(II)-chlorid-Reduktion der 9 α -Brom- $\Delta^{1,4,3}$ -keto-steroiden und ihrer 1,2-Dihydroanalogen zu 5,9-Cyclo-steroiden, wobei sich die Organochromverbindung ähnlich wie eine Grignardverbindung an das α,β -ungesättigte Keton addiert. Im Eingreifen eines verbrückten Komplexes in den Einelektronenübergang und damit im Einfluß anderer Gruppen in der Koordinationssphäre des Chrom-Ions läßt sich ein Grund für die Abhängigkeit der Reaktion vom Anion des Chrom(II)-Ions und vom Lösungsmittel vermuten.

Die beobachtete Isomerisierung von Doppelbindungen dürfte ebenfalls über eine Komplexbildung verlaufen [26] (Schema 2).

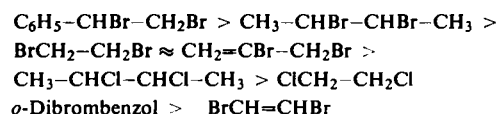


Schema 2.

Die Reduktion geminaler und vicinaler Dihalogenide verläuft ähnlich. Vicinale Dihalogenide werden durch Chrom(II)-Ionen viel schneller als die entsprechenden Monohalogenide dehalogeniert und geben dabei Olefine [26]. Bei Abwesenheit von Radikalfängern entspricht dies der Reduktion von α -Hydroxy- und α -Aminoalkylhalogeniden [27, 30]. In der Steroidreihe wurden diese Reaktionen vielfach zur Einführung oder zum Schutz von Doppelbindungen verwendet [31, 32]. Eine selektive Eliminierung des Broms aus 1,2-Bromfluoriden gelang dagegen nicht. Man muß bei diesen Reaktionen auch immer mit einer Wanderung der Doppelbindung rechnen. Tatsächlich kann man mit dieser Methode in glatter Reaktionsfolge Δ^5 -3-

Hydroxysteroide in Δ^4 -3-Ketone umwandeln: Addition von Brom, Oxidation zum Keton und reduktive Eliminierung mit Chrom(II)-chlorid [33].

Die Bildungsgeschwindigkeit der Olefine aus den Di-halogeniden nimmt in der Reihe



ab [26]. Kinetische Untersuchungen an Konkurrenzreaktionen bestärken die Annahme, daß die Reaktion durch die Beteiligung des benachbarten Halogenatoms begünstigt wird. Es wurde folgendes Verhältnis gefunden:

$$\frac{k(1,2\text{-Dichloräthyl)benzol}}{k(1\text{-Chloräthyl)benzol}} = 20$$

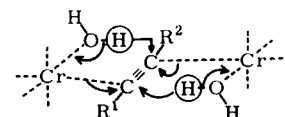
Ein Bromatom begünstigt die Reaktion noch mehr, indem es wahrscheinlich die Bildung des Brücken-systems erleichtert.

$$\frac{k(1\text{-Chlor-2-bromäthyl)benzol}}{k(1\text{-Chloräthyl)benzol}} = 50$$

Bei Allylhalogeniden mit einem zweiten Halogensubstituenten am Vinyl-Kohlenstoffatom wird dagegen die Reaktionsgeschwindigkeit nicht vergrößert.

5. Reduktion ungesättigter Systeme

Es gibt mehrere Beispiele für die Reduktion von Mehrfachbindungen durch Übergangsmetallionen niedriger Wertigkeit. Die Reduktion von Alkinen mit Chrom(II)-sulfat in Dimethylformamid führt zu *trans*-substituierten Olefinen [34]. Die Leichtigkeit der Reduktion hängt von der Anwesenheit einer leicht zugänglichen Koordinationsstelle im Molekül ab. Auch über die spezifische Reduktion eines α -Hydroxyallens zu einem Olefin bei der Vitamin-A-Synthese wurde berichtet [35]. Die Untersuchung der Alkinreduktion ergab: Auf die reversible Bildung eines Chrom(II)-Alkin-Komplexes folgt im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Angriff eines zweiten Chrom(II)-Ions auf diesen Komplex. Dabei wurde der in Schema 3 gezeigte Übergangszustand postuliert.



Schema 3.

Günstig substituierte Olefine können mit Chrom(II)-sulfat in wäbrigem Dimethylformamid zu Alkanen reduziert werden. In saurer Lösung lassen sich nur solche Olefine reduzieren, die Teil eines Endions oder

[30] F. Fried u. E. Sabo, J. Amer. chem. Soc. 79, 1130 (1957).

[31] C. H. Robinson, L. Rinckener, E. P. Oliveto u. D. Gould, J. Amer. chem. Soc. 81, 2191 (1959).

[32] A. Bowers, L. C. Ibanez, E. Denot u. R. Becerra, J. Amer. chem. Soc. 82, 4001 (1960).

[33] P. L. Julian, W. Cole, A. Magnani u. E. W. Meyer, J. Amer. chem. Soc. 67, 1128 (1945).

[34] C. E. Castro u. R. D. Stephens, J. Amer. chem. Soc. 86, 4358 (1964).

[35] W. Oroshnik, A. D. Mebane u. G. Karmas, J. Amer. chem. Soc. 75, 1050 (1953).

eines an einen aromatischen Ring gebundenen α,β -ungesättigten Ketons sind. Meistens sind die Ausbeuten hoch, obwohl manchmal auch Kupplungsprodukte isoliert wurden^[36,2]. In der alicyclischen Reihe gibt es viele Beispiele, daß einfache α,β -ungesättigte Ketone von sauren CrSO_4 -Lösungen nicht angegriffen wurden. Chrom(II)-Ionen in ammoniakalischer Lösung reduzieren dagegen α,β -ungesättigte Ketone schnell zu gesättigten Ketonen^[37]. Eine Weiterentwicklung ist der Komplex von Chrom(II)-Ionen mit Äthylendiamin^[38]. Einige Beispiele sind in Tabelle 2 angeführt.

Die Reduktion ungesättigter Systeme verläuft wahrscheinlich wieder über einen Olefin-Metall-Komplex,

(II)-acetat, in weniger saurer Lösung, β -Hydroxyketone. Diese Reduktion wurde hauptsächlich in der Steroidreihe angewendet. Beispielsweise kann 16 α ,17 α -Epoxy-progesteron mit Chrom(II)-chlorid zu 16,17-Didehydro-progesteron reduziert werden, mit Chrom(II)-acetat wurde dagegen 16 α -Hydroxy-progesteron erhalten^[40]. Mit Chrom(II)-chlorid kann die limonoide Gruppe von solchen Triterpenen desoxygeniert werden, in denen Ring D ein α,β -Epoxy- δ -lacton trägt^[41].

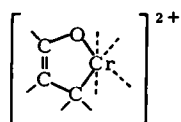
7. Reduktion von Nitroverbindungen

Die Beobachtung, daß Chrom(II)-chlorid Nitrite und Hydroxylamin nicht reduziert, kann noch nicht erklärt werden. Die Reduktion eines Nitroolefins, 6-Nitrocholesteryl-acetat (1),

Tabelle 2. Reduktion ungesättigter Systeme mit Chrom(II)-ionen.

Verbindung	Reduktionsmittel	Lösungsmittel	Produkt	Ausb. (%)	Lit.
$\text{HOCH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	CrSO_4	H_2O	<i>trans</i> -2-Buten-1,4-diol		[34]
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$	$\text{Cr}(\text{OH})_2$	Petroläther	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{H}$		[1, 3]
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$	CrCl_2 oder CrSO_4	$\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	89	[1, 36]
Maleinsäure	CrSO_4	H_2O	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	86	[1, 36]
Fumarsäure	CrSO_4	H_2O	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	91	[1, 36]
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	CrCl_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$		[2]
			$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$		
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	$\text{CrCl}_2/\text{NH}_3$	$\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$		[37]

der anschließend von einem zweiten Chrom(II)-Ion angegriffen wird^[36]. In ammoniakalischer Lösung soll der intermediär auftretende Komplex folgende Gestalt haben^[37]:

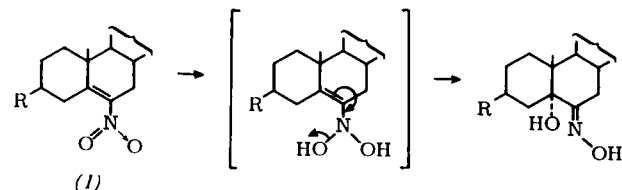


Dieser Art der Reduktion steht auch die Reduktion von Oxalat mit Chrom(II)-perchlorat zu Glykolat nahe^[39].

6. Reduktion von Epoxiden

Eine Reihe α,β -Epoxy-ketone ließ sich in saurer Lösung mit Chrom(II)-chlorid oder -acetat reduzieren. Dabei entstanden mit Chrom(II)-chlorid α,β -ungesättigte Ketone, mit Chrom-

und einiger verwandter 5-Chlor-6-nitro-steroiden mit sauren Chrom(II)-chlorid-Lösungen führte dagegen zu 5 α -Hydroxy-6-hydroxyimino-steroiden^[42].



Der eben gegebene Überblick illustriert die Anwendungsmöglichkeiten des Chrom(II)-Ions als Ergänzung zu vielen anderen reduzierenden Agentien, beispielsweise Hydriden oder aus Metall und Säure entwickeltem naszierendem Wasserstoff.

Übersetzt von Dr. D. Kuschmitz, Heidelberg

Eingegangen am 18. August 1967 [A 624]

[36] C. E. Castro, R. D. Stephens u. S. Moje, J. Amer. chem. Soc. 88, 4964 (1966).

[37] K. D. Kopple, J. Amer. chem. Soc. 84, 1586 (1962).

[38] J. K. Kochi u. P. E. Mocadlo, J. Amer. chem. Soc. 88, 4094 (1966).

[39] R. M. Milburn u. H. Taube, J. physic. Chem. 64, 1776 (1960).

[40] W. Cole u. P. L. Julian, J. org. Chemistry 19, 131 (1954).

[41] D. Arigoni, D. H. R. Barton, E. J. Corey u. O. Jeger, Experientia, 16, 41 (1960); A. Akisanya, C. W. L. Bevan, T. G. Halsall, J. W. Powell u. D. A. H. Taylor, J. chem. Soc. (London) 1961, 3705; D. E. U. Ekong u. O. E. Olagbemi, ibid. (C) 1966, 944.

[42] J. R. Hanson u. E. Premuzic, Tetrahedron Letters 1966, 5441; Tetrahedron, im Druck.