

registriert. Durch Herausdrehen der AgCl-Scheibe aus dem Strahlengang konnte das gasförmige Produkt spektroskopisch als COFCl mit Spuren CO (und COF₂?) identifiziert werden (gestrichelte Kurve in Abb. 1). Nach dem Abpumpen der Gase wurde bei -78 °C das Spektrum des festen, farblosen Reaktionsproduktes aufgenommen (Abb. 2).

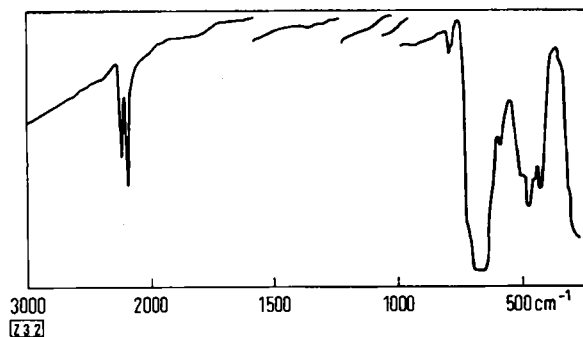
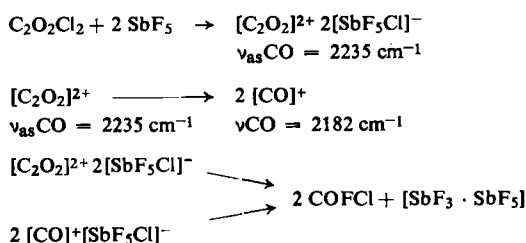


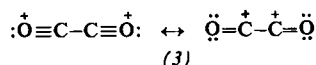
Abb. 2.

Die Absorptionen im Bereich der CO-Dreifachbindung bei 2235 und 2182 cm⁻¹ zeigen eine Oxocarboniumstruktur (1) an. Bei Temperaturerhöhung verloren beide Banden irreversibel an Intensität – besonders rasch die bei 2235 cm⁻¹ – infolge der Entstehung von COFCl. Das wechselnde Intensitätsverhältnis dieser beiden Banden ließ erkennen, daß die Festsubstanz zwei Spezies verschiedener Stabilität enthielt. Da ihnen jeweils nur eine CO-Bande zukommen konnte, mußten es hochsymmetrische Ionen sein, die bei höherer Temperatur mit den Gegenionen COFCl bildeten. Die Spektren können mit der Annahme des folgenden Reaktionsverlaufs gedeutet werden:



Das primär gebildete Oxalyldikation [C₂O₂]²⁺ ist bei tiefer Temperatur (< -50 °C) stabil. Es zerfällt unter Spaltung der CC-Bindung in Radikationen [CO]⁺, und es entsteht durch eine Redoxreaktion mit dem anionischen Bestandteil COFCl.

Die überraschende Dissoziation von (3) in Radikationen dürfte durch die zweifache positive Ladung bedingt sein und findet im Pseudohalogencharakter des isoelektronischen Di-



cyans eine Parallele. Der aus dem Bandenspektrum bekannte Frequenzwert des „nackten“ [CO]⁺ liegt bei 2183.9 cm⁻¹ [12]. Das als [SbF₅Cl]⁻ formulierte Anion und seine Folgeprodukte konnten noch nicht bewiesen werden, da geeignete Vergleichsspektren fehlen; auch kompliziert überschüssiges SbF₅ die Verhältnisse.

Die antisymmetrische Valenzschwingung des linearen [C₂O₂]²⁺ fügt sich wie erwartet zu denjenigen vergleichbarer Moleküle – ν_{asC≡X} (cm⁻¹): HC≡C–C≡CH 2020, N≡C–C≡N 2149, [O≡C–C≡O]²⁺ 2235.

Eingegangen am 2. April 1969 [Z 3]

[*] Dr. M. Adelhelm
Institut für anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Schellingstraße 26

[1] M. Adelhelm, Teil der Dissertation, Universität (TH) Stuttgart 1967. Herrn Prof. Dr. J. Goubeau danke ich für Unterstützung und Förderung.

[2] F. Seel, Z. anorg. allg. Chem. 250, 331 (1943).

[3] B. P. Suzz u. J. J. Wuhrmann, Helv. chim. Acta 40, 722 (1957).

[4] D. Cook in G. A. Olah: Friedel-Crafts and Related Reactions. Bd. 1, Interscience, New York 1963.

[5] F. P. Boer, J. Amer. chem. Soc. 88, 1572 (1966); 90, 6706 (1968); S. E. Rasmussen u. N. C. Broch, Chem. Commun. 1965, 289.

[6] H. H. Perkampus u. E. Baumgarten, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 496 (1964).

[7] G. A. Olah, S. J. Kuhn, W. S. Tolgyesi u. E. B. Baker, J. Amer. chem. Soc. 84, 2732 (1962).

[8] G. A. Olah u. M. B. Comisarow, J. Amer. chem. Soc. 88, 3314 (1966).

[9] W. Brügel: Einführung in die Ultrarotspektroskopie. Verlag D. Steinkopff, Darmstadt 1962.

[10] Äußere Küvettenfenster: KRS-5-Scheiben 500 × 2 mm.

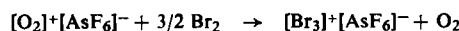
[11] Infrarotspektrometer Beckman IR 10.

[12] G. Herzberg: Spectra of Diatomic Molecules. 2. Aufl., Van Nostrand, Princeton 1950; S. Weissman u. P. H. Krupenie, J. chem. Physics 43, 1529 (1965).

Das Tribromkation in [Br₃]⁺ [AsF₆]⁻

Von O. Glemser und A. Šmalc[*]

Vor kurzem wurde das Dibromkation [Br₂]⁺ durch Reaktion von Brompentafluorid, Brom und Antimonpentafluorid erzeugt und als [Br₂]⁺[Sb₃F₁₆]⁻ isoliert [1]. Das Tribromkation [Br₃]⁺ konnte bisher nur in Lösung nachgewiesen werden [2]. Bei der Umsetzung von Disauerstoff-hexafluoroarsenat(v) mit Brom



sowie durch Reaktion von Bromtrifluorid oder -pentafluorid, Brom und Arsenpentafluorid gelang es uns erstmalig, [Br₃]⁺ als [Br₃]⁺[AsF₆]⁻ zu gewinnen. Die Zusammensetzung des bei Raumtemperatur schokoladebraunen, bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff karmintönen Pulvers wurde als Mittelwert aus zehn Analysen bestimmt. Die Verbindung sublimiert bei +30 bzw. +50 °C; unter Stickstoff (1 atm) zersetzt sie sich oberhalb 70 °C, wobei Brom entwickelt wird.

Das Massenspektrum zeigt die Bruchstücke (m/e): 162, 160, 158 Br₂⁺ (49.4, 100.0, 52.7%); 151 AsF₄⁺ (59.3%); 132 AsF₃⁺ (10.4%); 113 AsF₂⁺ (13.2%); 100, 98 BrF₂⁺ (11.5, 12.1%); 94 AsF⁺ (6.6%); 81, 79 Br⁺ (38.5, 39.6%); 75 As⁺ (5%); 40.5, 39.5 Br₂²⁺ (3.3, 3.3%) [3].

IR-Spektrum (auf AgCl-Platten einer Tieftemperaturküvette aufgedampfter Film): Im Bereich von 4000–400 cm⁻¹ wurde die für [AsF₆]⁻ charakteristische starke Bande bei 709 cm⁻¹ (ν₃) gefunden.

¹⁹F-NMR-Spektrum (Lösung in BrF₃): Ein breites Signal bei +62.5 ppm (äußerer Standard CCl₃F) wird durch [AsF₆]⁻ hervorgerufen (nicht aufgelöstes Quadruplett; starke Linienverbreiterung durch das Quadrupolmoment des As).

UV-Spektrum (Lösung in HSO₃F): Es werden zwei Banden bei 310 und 375 nm beobachtet, die dem [Br₃]⁺ in Lösung zugeschrieben werden können [2].

Magnetische Messung: Mit der magnetischen Waage wurde wie erwartet Diamagnetismus festgestellt; festes Br₃AsF₆ gab kein ESR-Spektrum.

Arbeitsvorschrift:

19 g BrF₅ und 4.7 g Br₂ werden in ein Quarzgefäß einkondensiert und bei -196 °C mit 5 g AsF₅ (29% Überschuß) vereinigt. Nach Erwärmen auf -50 °C pumpt man überschüssiges BrF₅ und AsF₅ während 1/2 Std. bei -50 °C, dann 1–2 Std. bei 0 °C ab. Die Reaktion verläuft praktisch quantitativ, und man erhält 9.0 g [Br₃]⁺[AsF₆]⁻.

Eingegangen am 23. April 1969 [Z 6]

[*] Prof. Dr. O. Glemser
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9
Dr. A. Šmalc
z. Zt. Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
Göttingen
Ständige Adresse: Nuklearni institut Jožef Stefan
Ljubljana (Jugoslawien)

[1] A. J. Edwards, G. R. Jones u. R. J. C. Sills, Chem. Commun. 1968, 1527.

[2] R. J. Gillespie u. M. J. Morton, Chem. Commun. 1968, 1565.

[3] Auch im Massenspektrum anderer Hexafluoroarsenate, z. B. O_2AsF_6 und NF_4AsF_6 , werden die gleichen Bruchstücke von $[AsF_6]^-$ gefunden.

Oxidative Dimerisierung von Olefinen^[1]

Von H. Schäfer und E. Steckhan^[*]

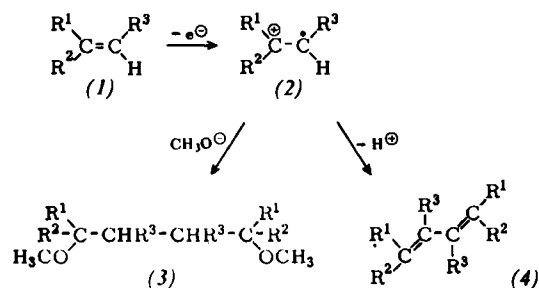
Organische Anionen, wie sie in den Alkalimetallsalzen von aliphatischen Nitro- oder 1,3-Dicarbonylverbindungen vorliegen, lassen sich an der Platinanode oxidativ an nicht aktivierte Doppelbindungen anlagern^[2,3]. Wir fanden jetzt, daß an Graphitelektroden diese Additionen fast völlig unterdrückt werden; hingegen entstehen die Dimeren der eingesetzten Olefine. Als wir Olefin/Methanol-Gemische (2:3 v/v) an Graphitelektroden ohne Zusatz alkalimetallorganischer Verbindungen mit Natriumjodid oder Natriumperchlorat/Natriummethanolat als Leitsalz elektrolysierten, erhielten wir bei Anodenspannungen von +0.5 bis +1.4 V (gegen Ag/AgCl) und bei –20 bis +20 °C die in der Tabelle genannten Produkte^[4].

| Olefin | Produkt [a] | Ausbeute (%) [b] |
|------------------------|---|------------------|
| Styrol | 1,4-Diphenyl-1,4-dimethoxybutan | 60 |
| Vinyläthyläther | 1,4-Diäthoxy-1,4-dimethoxybutan | 51 |
| α -Methylstyrol | 1,4-Diphenyl-1,4-dimethylbutadien | 45 |
| Butadien | <i>trans,trans</i> -1,8-Dimethoxy-2,6-octadien | 13 |
| | <i>trans</i> -1,6-Dimethoxy-2,7-octadien | 13 |
| | 3,6-Dimethoxy-1,7-octadien | 13 |
| | <i>trans,trans</i> -1,10-Dimethoxy-2,6,11-dodecatrien | 6,6 |
| | <i>all-trans</i> -1,12-Dimethoxy-2,6,10-dodecatrien | 5,5 |
| 1-Äthoxy-1-cyclohexen | 2,2'-Bicyclohexanon [c] | 27 |
| Inden | 1,1'-Dimethoxy-2,2'-bisindanyl [d] | 38 |

[a] Die Produkte wurden durch ihr IR-, NMR- und Massenspektrum und durch C,H-Analyse sowie Vergleich mit authentischen Verbindungen charakterisiert. — [b] Bezogen auf Stromverbrauch. — [c] Nach saurer Hydrolyse des Rohproduktes. — [d] Daneben 19 % 1,2-Dimethoxyindan.

Mit dieser oxidativen Dimerisierung gelingt es, aus Olefinen einstufig — unter C–C-Verknüpfung und Einführung von Substituenten oder Doppelbindungen — 1,4-Dimethoxybutan- bzw. Butadienderivate herzustellen und Aldehyde oder Ketone über die Enoläther zu 1,4-Dicarbonylverbindungen zu koppeln^[5].

Als Primärschritt nehmen wir die Oxidation des Olefins (1) zu einem Radikalkation (2) an, wobei in unsymmetrischen Olefinen das einsame Elektron und die positive Ladung so lokalisiert sind, daß das Kation die größere Stabilisierung durch Substituenten erfährt. Aus (2) entstehen durch Dimerisierung zweier Radikale und S_N1 - bzw. E_1 -Reaktion der Carboniumionen die Butanderivate (3) und (4). Mit Butadien bilden sich durch Methanolyse der Allylkationen in 1- und 3-Stellung die isomeren Octadienderivate; eine 1,4-Addition von (2) an Butadien führt zu den Dodecatrienen.



1,4-Diäthoxy-1,4-dimethoxybutan

Eine Lösung von 1,4 g NaJ in 120 ml Methanol und 80 ml Vinyläthyläther wird bei –5 °C, einer Stromdichte von 40 mA/cm² und einer Anodenspannung von +0.6 bis +0.9 V (gegen Ag/AgCl) in einer Umlaufapparatur ohne Diaphragma an Graphitelektroden^[6] bis zum Verbrauch von 0.232 Faraday elektrolysiert. Nach dem Abdestillieren des Solvens wird dem Rückstand 20 ml Wasser zugesetzt, mit Äther extrahiert und der Extrakt wie üblich aufgearbeitet. Die Destillation ergibt 12,3 g 1,4-Diäthoxy-1,4-dimethoxybutan ($K_p = 93\text{--}95^\circ\text{C}/14\text{ Torr}$). ¹H-NMR-Spektrum: δ (ppm gegen TMS): 4.3 (verbreitert, t, 1H); 3.5 und 3.45 (zwei q, 2H); 3.2 (s, 3H); 1.55 (m, 2H); 1.18 (t, 3H). Das Bisphenylhydrazon zeigt mit dem entsprechenden Derivat des Succinaldehyds keine Mischschmelzpunktsdepression.

Eingegangen am 16. April 1969 [Z 9]

[*] Dr. H. Schäfer und cand. chem. E. Steckhan
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] 3. Mitteilung über die anodische Oxidation organischer Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. — Als 2. Mitteilung gilt [3]. Der dort angegebene weniger umfassende Serientitel wird aufgegeben.

[2] H. Schäfer u. A. AlAzrak, Angew. Chem. 80, 485 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 474 (1968).

[3] H. Schäfer, Chemie-Ing.-Techn. 41, 179 (1969).

[4] Im Gegensatz zu unseren Befunden an Graphitelektroden werden bei der anodischen Oxidation von Olefin/Alkohol-Gemischen an Platinelektroden vorwiegend 1,2-dialkoxylierte Olefine erhalten, deren Bildung auf den Angriff anodisch erzeugter Alkoxy-Radikale auf das Substrat zurückgeführt wird: T. Inoue, K. Koyama, T. Matsuoka u. S. Tsutsumi, Bull. chem. Soc. Japan 40, 162 (1967); N. L. Weinberg u. H. R. Weinberg, Chem. Reviews 68, 449 (1968).

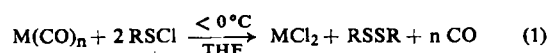
[5] Zu voltametrischen Untersuchungen der anodischen Kuppelung von 1,1-Bis(dimethylamino)äthylen: J. M. Fritsch u. H. Weingarten, J. Amer. chem. Soc. 90, 793 (1968); 3,4-Dimethoxypropenylbenzol: J. J. O'Connor u. I. A. Pearl, J. electrochem. Soc. 111, 335 (1964); 4,4'-Dimethoxystilben: V. D. Parker u. L. Ebersson, Chem. Commun. 1969, 340.

[6] Graphitsorte P 127 der Fa. Sigri, Meitingen bei Augsburg.

Eine neue Methode zur Knüpfung von S–S-Bindungen

Von E. Lindner und G. Vitzthum^[*]

Bei der Umsetzung einkerniger Carbonylkomplexe von Metallen der 6. und 8. Nebengruppe mit Organosulfenylchloriden erhält man in polaren Solventien organische Disulfide:



[M = Cr, Fe, Ni (n = 6, 5, 4); R = Alkyl, Aryl, Perhalogenalkyl]

Diese neue Methode hat gegenüber allen bisher bekannten Verfahren^[1] den Vorteil, daß sie allgemein anwendbar unter besonders milden Bedingungen — unterhalb 0 °C — zu hohen Ausbeuten (> 90 %) an Disulfid führt.