

[*] 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^[*]

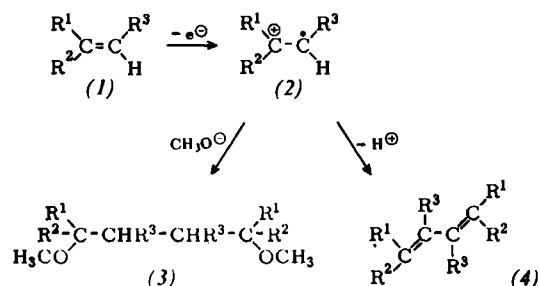
Organische Anionen, wie sie in den Alkalimetallsalzen von aliphatischen Nitro- oder 1,3-Dicarbonylverbindungen vorliegen, lassen sich an der Platinanode oxidativ an nicht aktivierte Doppelbindungen anlagern^[2,3]. Wir fanden jetzt, daß an Graphitelektroden diese Additionen fast völlig unterdrückt werden; 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).

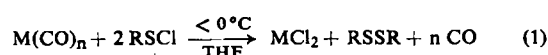
[5] Zu voltametrischen Untersuchungen der anodischen Kuppelung von 1,1-Bis(dimethylamino)äthylen: J. M. Fritsch u. H. Weingarten, J. Amer. chem. Soc. 90, 793 (1968); 3,4-Dimethoxypropenylbenzol: J. J. O'Connor u. I. A. Pearl, J. electrochem. Soc. 111, 335 (1964); 4,4'-Dimethoxystilben: V. D. Parker u.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

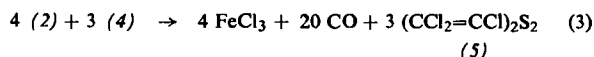
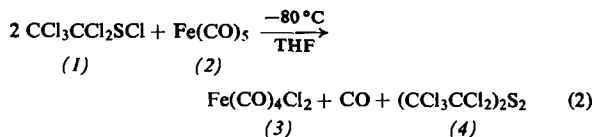
Bei der Umsetzung einkerniger Carbonylkomplexe von Metallen der 6. und 8. Nebengruppe mit Organosulfenylchloriden erhält man in polaren Solventien organische Disulfide:



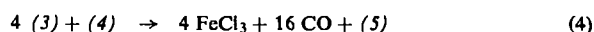
[M = Cr, Fe, Ni (n = 6, 5, 4); R = Alkyl, Aryl, Perhalogenalkyl]

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.

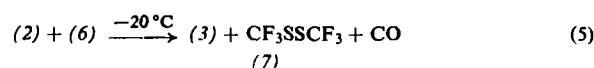
Im Falle von Perchlor- oder Perbromalkansulfonylchloriden, tritt nach der S-S-Knüpfung zusätzlich noch eine teilweise Enthaloxygenierung der Alkylgruppen ein:



und



Wird zur Reduktion des Perchloräthansulfonylchlorids (1) Pentacarbonylisen (2) verwendet, so bildet sich intermediär Tetracarbonyldichloroisen(II) (3), das zusammen mit überschüssigem (2) für die Enthaloxygenierung der Alkylgruppen verantwortlich ist. Einen Beweis dafür, daß (3) tatsächlich Zwischenprodukt ist, erhält man bei der Umsetzung von Trifluormethansulfonylchlorid (6) mit (2) ohne Lösungsmittel im Einschlußrohr:



Wegen der wesentlich festeren C-F-Bindung bleibt die Reaktion auf der Stufe des gesättigten Disulfids (7) stehen, so daß (3) durch Elementaranalyse und sein IR-Spektrum nachgewiesen werden kann.

Bis(trichlorvinyl)disulfid (5), das insektizid, nematozid und fungizid wirkt, wurde bisher aus $(\text{CCl}_3\text{CHCl})_2\text{S}_2$ und Triäthylamin^[2] bei hohen Reinheitsanforderungen nur in geringer Ausbeute erhalten. Bei unserer Methode beträgt die Ausbeute nach chromatographischer Reinigung 40%.

$[\nu(\text{C}=\text{C}) = 1532 \text{ und } 1507 \text{ cm}^{-1}; \nu(\text{C}-\text{Cl}) + \nu(\text{C}-\text{S}) = 975, 882, 865 \text{ und } 750 \text{ cm}^{-1} \text{ (Film)}]$.

Dabei sind polare Lösungsmittel unbedingt notwendig; in unpolaren Solventien, z.B. n-Heptan, treten Sekundärreaktionen auf. So reagiert das nach den Gl. (2)–(4) gebildete (5) mit (2) oder $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zu hochpolymeren Eisen- und Nickelkomplexen $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCCl}=\text{CCl}_2)_2]_n$ ^[3] und $[\text{Ni}(\text{SCCl}=\text{CCl}_2)_2]_n$ ^[4], welche aufgrund von Elementaranalysen und IR-Spektren charakterisiert worden sind.

Typische Arbeitsvorschriften

Bis(trichlorvinyl)disulfid (5): 7.3 g (27 mmol) $\text{C}_2\text{Cl}_5\text{SCI}$ in 200 ml THF werden bei -80°C mit 5.6 g (28 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ vereinigt. Nach 8 Std. zieht man das THF im Vakuum ab, nimmt den Rückstand mit n-Heptan auf und filtriert (G3). Das Filtrat (5) kann säulenchromatographisch über basisches Al_2O_3 , Akt. I (Woelm) mit n-Heptan als Elutionsmittel gereinigt werden.

Bis(trifluormethyl)disulfid (7): Auf eine Lösung von 7.3 g (37.3 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 75 ml THF kondensiert man bei -80°C 6 ml CF_3SCI . Nach beendeter Gasentwicklung wird der farblose Niederschlag ($\text{FeCl}_2 \cdot 1.5 \text{ THF}$) abgetrennt. Aus dem Filtrat kann (7) ($K_p = 33\text{--}34^\circ\text{C}$) abdestilliert werden.

Eingegangen am 25. April 1969 [Z 11]

[*] Priv.-Doz. Dr. E. Lindner und Dipl.-Chem. G. Vitzthum
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
8520 Erlangen, Fahrstraße 17

[1] Vgl. *Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie*. 4. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart 1955, Bd. 9, S. 59.

[2] P. C. Aicheneegg, US-Pat. 3109032, Chemagro Corp.; Chem. Abstr. 60, 2769 h (1964).

[3] Vgl. auch $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCH}_3)_2]_n$; R. B. King u. M. B. Bisnette, Inorg. Chem. 4, 1663 (1965).

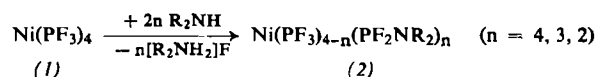
[4] E. Lindner u. G. Vitzthum, Proc. XI. int. Conf. Coordinat. Chem., Haifa und Jerusalem 1968, S. 400.

Zur Synthese von Metallkomplexen mit fluorhaltigen Phosphinliganden^[1]

Von Th. Kruck, M. Höfler, H. Jung und H. Blume^{1*}

Wie bereits früher am Beispiel starker Basen hoher und niedriger Konzentration gezeigt werden konnte^[2,3], liegt im nucleophilen Fluoraustausch an Trifluorphosphinmetall-Komplexen mit RO^- - und HO^- -Ionen ein allgemeiner und vorteilhafter Syntheseweg für Trialkoxy-, Difluoralkoxy- und Difluorhydroxy-phosphin-Komplexe von Übergangsmetallen vor, die nach herkömmlichen Methoden schwierig oder überhaupt nicht zugänglich sind. Wir haben nun gezielte Solvolysereaktionen am komplex gebundenen PF_3 -Liganden auf Amine als Prototyp relativ schwacher Basen erweitert. Da heute Tetrakis(trifluorphosphin)nickel(0) (1) leicht erhältlich ist, wurden sämtliche Modellreaktionen, die zur Aufstellung eines Reaktionsprinzips nötig waren, bevorzugt daran vorgenommen; die Übertragbarkeit der Methode auf die PF_3 -Komplexe anderer Metalle ist inzwischen gesichert.

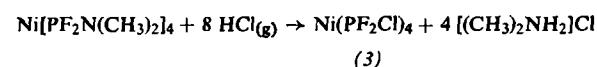
Zur Vermeidung etwaiger Polymerisationsreaktionen^[4] wurden zuerst nur sekundäre Amine mit (1) (Molverhältnis 12:1) umgesetzt.



Wir fanden, daß diese schon bei $0\text{--}25^\circ\text{C}$ rasch und praktisch quantitativ unter Abscheidung des Ammoniumfluorides wie angegeben reagieren. Solche Aminolysereaktionen, die inzwischen auch mit primären Aminen und mit Natriumamid gelungen sind, ergeben monomere, einheitliche Produkte, d.h. n ist für ein bestimmtes Amin konstant. Nachstehend sind einige der bisher so hergestellten Difluor-aminophosphin-Komplexe des Nickels aufgeführt:

Base	Reaktionsprodukt (2)	Eigenschaften
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$\text{Ni}[\text{PF}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$	farblose Kristalle Fp = 106°C
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$\text{Ni}(\text{PF}_3)_2[\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	farbloses Öl
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	$\text{Ni}(\text{PF}_3)_2[\text{PF}_2\text{N}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2]_2$	farbloses Öl
Piperidin	$\text{Ni}(\text{PF}_3)(\text{PF}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})_3$	farblose Kristalle Fp = 41°C

Die Verbindungen (2) ermöglichen u.a. erstmalig die Synthese definierter Komplexe des Chlordifluorphosphins, deren Darstellung durch Substitutionsreaktionen von PClF_2 mit Tetracarbonylnickel wegen der Neigung des freien Liganden zur Dismutation stets zur Bildung komplexer Gemische führt^[5]. Wir machten uns hierzu die leichte Spaltbarkeit der P-N-Bindung zunutze^[6] und setzten die Komplexe (2) bei Raumtemperatur einer Säurespaltung in Äther aus, z.B.:



Nach Abfiltrieren des Ammoniumchlorides und Abziehen des Äthers hinterbleibt das bisher unbekannte Tetrakis(chlor-difluorphosphin)nickel(0) (3) in einer Ausbeute von ca. 70% als klare, farblose Flüssigkeit, die man durch Umkondensieren im Hochvakuum oder durch Destillation ($K_p \approx 64^\circ\text{C}/0.5 \text{ Torr}$) reinigen kann.

Aufgrund der hohen Reaktivität der P-Cl-Bindung und der geringen Nucleophilität des Chloridions sind an den PF_2Cl -Komplexen nucleophile Cl-Substitutionen durch schwache und schwächste Basen möglich; sie werden so zum Ausgangspunkt einer Reihe von PF_2Y -Komplexen (Y vorerst OR, CN) von Metallen in niedrigen Oxidationsstufen. Als Prototyp derartiger Reaktionen sei hier nur die Methanolyse von (3)