

Die beschriebenen Experimente sind nicht nur ein weiterer, starker Hinweis für die Entstehung der Pinakole bei der elektrochemischen Arylalkylketonreduktion *im Inneren der Lösung*, sondern unseres Wissens auch die erste asymmetrische Elektrodimerisierung in chiralem Medium mit achiralem Leitsalz^[8].

Eingegangen am 20. Mai 1975 [Z 248]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 98-86-2 / *meso*-(5): 4217-65-6 / *dl*-(5): 22985-90-6 / (R,R)-(+)-(5): 33603-65-5 / (S,S)-(+)-(5): 26549-21-3.

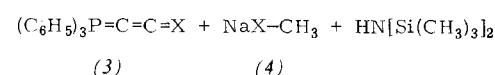
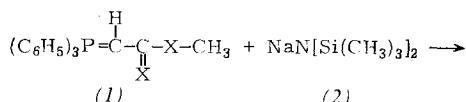
- [1] Siehe F. Beck: Elektroorganische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1974, und dort zit. Lit.
- [2] J. H. Stocker u. J. R. H. Jennevein, J. Org. Chem. 33, 294, 2145 (1968).
- [3] L. Horner u. D. Degner, Tetrahedron Lett. 1968, 5889; L. Horner, Chem. Ing. Tech. 44, 209 (1972); vgl. auch R. N. Gourley, J. Grimshaw u. P. G. Millar, J. Chem. Soc. C 1970, 2318.
- [4] D. Seebach u. H. Daum, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2795 (1971); D. Seebach, H. Dörr, B. Bastani u. V. Ehrlig, Angew. Chem. 81, 1002 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 982 (1969); H.-A. Oei, unveröffentlichte Versuche, Giessen, 1973-1975.
- [5] Bedingungen: Pyrex-Ampullen mit den Acetophenonlösungen werden zusammen mit wassergekühlter Hanovia-679/A/36-Hg-Mitteldrucklampe in ein Kühlbad getaucht; DC-Kontrolle der Umsetzung; Aufarbeitung durch Zugabe von Diäthyläther, Waschen mit verd. HCl, NaHCO₃ und H₂O; anschließend Chromatographie (Silicagel, Benzol/10% Essigsäureäthylester) ohne Trennung von *meso*- und *dl*-(5); Bestimmung des *meso*/*dl*-Verhältnisses durch NMR-Spektroskopie [J. H. Stocker, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2878 (1966)].
- [6] Bedingungen: magnetisch gerührte 15ml-Hg-Kathode mit 10 cm² effektiver Oberfläche, 40ml Gesamtlösungsvolumen im Kathodenraum, 0.5 cm²-Platinblech als Anode, 5ml Anodenlösung, Diaphragma aus G-3-Fritte von 1 cm Durchmesser, Philips Steuergerät PE 1527, konst. Stromdichte von 4-60 mA, 6-80 Volt Spannung, N₂-Atmosphäre.
- [7] Der Alkohol (3) wird lt. NMR-Analyse der Rohprodukte in den hier beschriebenen Photo- und Elektrolysen zu weniger als 5% gebildet.
- [8] Elektroreduktion von Phenylglyoxylsäure in Gegenwart von Alkaloiden, siehe M. Jubault, E. Raoult u. D. Peltier, Electrochim. Acta 19, 865 (1974).

Einfache Synthese des Ketenyldien-triphenylphosphorans und seines Thioanalogen

Von Hans Jürgen Bestmann und Dieter Sandmeier^[*]

Wir berichteten kürzlich über eine neue Synthesemöglichkeit von Imino- sowie Thioketenyldien-triphenylphosphoranen (3), X=N-R bzw. X=S aus Methyliden-triphenylphosphoran und Isocyanid-dichlorid bzw. Thiophosgen im Verhältnis 3:1^[1]. Die analoge Reaktion mit Phosgen, die zum Ketenyldien-triphenylphosphoran (3), X=O, führen sollte, ließ sich nur mit geringer Ausbeute verwirklichen.

Eine besonders einfache Synthese für (3), X=O, fanden wir nun in der Umsetzung des Methoxycarbonylmethylen-triphenylphosphorans (1), X=O, mit dem Natriumsalz des Hexamethyldisilazans (2).



Das bei der Reaktion von (1), X=O, mit (2) z. B. in Benzol entstehende Natriummethanolat (4), X=O, fällt aus. Nach seiner Abtrennung durch Filtrieren oder Zentrifugieren

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann [+] und Dipl.-Chem. D. Sandmeier
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42

[+] Korrespondenzautor.

gewinnt man (3), X=O, durch Einengen der Lösung und Ausfällen mit Äther oder Petroläther (Ausbeute 80%; Fp=171-172°C^[2]; ³¹P-NMR: δ= -5.37 ppm^[3]; IR: 2080 cm⁻¹ (C=C=O)).

In analoger Reaktion erhält man aus Methylthio(thiocarbonyl)methylen-triphenylphosphoran (1), X=S^[4], und (2) neben Natriummethanolat (4), X=S, das Thioketenyldien-triphenylphosphoran (3), X=S, (Ausbeute 76%; Fp=220 bis 222°C^[5]; ³¹P-NMR: δ= +8.11 ppm^[3]; IR: 1950, 2110 cm⁻¹ (C=C=S)).

Eingegangen am 24. März 1975 [Z 210]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1), (X=O): 2605-67-6 / (1), (X=S): 54985-87-4 / (2): 1070-89-9
(3), (X=O): 15596-07-3 / (3), (X=S): 17507-47-0.

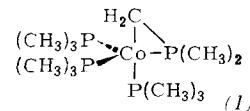
- [1] H. J. Bestmann u. G. Schmid, Angew. Chem. 86, 479 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 473 (1974).
- [2] C. N. Matthews u. G. H. Birum, Tetrahedron Lett. 1966, 5707; Fp=172 bis 173.5°C.
- [3] 100-MHz-Puls-Fourier-Transform-Spektrum. H₃PO₄ als externer Standard. In unserer Publikation Angew. Chem. 87, 34 (1975), Angew. Chem. internat. Edit. 14, 53 (1975), dort Fußnote [4], muß es gleichfalls heißen H₃PO₄ als externer Standard.
- [4] H. J. Bestmann, R. Engler u. H. Hartung, Angew. Chem. 78, 1100 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1040 (1966).
- [5] Fp=224-226°C [2].

Das Dimethylphosphinomethanid-Ion, (CH₃)₂PCH₂[⊖], ein neuer Ligand für Übergangsmetalle

Von H. H. Karsch, H.-F. Klein und Hubert Schmidbaur^[*]

Phosphor-ylide des Typs (CH₃)₃PCH₂ und (CH₃)₂P(CH₂)² bilden als neue Ligandsysteme ungewöhnlich stabile Metall-Kohlenstoff-σ-Bindungen^[1]. Es stellt sich jetzt heraus, daß aus Metallhalogeniden und Phosphor-ylid auch Komplexe mit dem Dimethylphosphinomethanid-Liganden (CH₃)₂PCH₂[⊖] erhalten werden können.

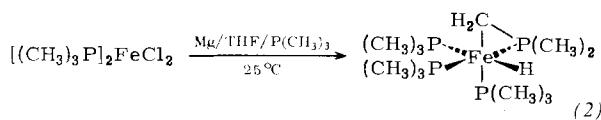
So entsteht aus [(CH₃)₃P]₃CoCl^[2,3] und (CH₃)₃PCH₂[⊖] außer einigen Nebenprodukten^[5] die dunkelrote Verbindung (1). Sie ist extrem luftrömpflich, im Vakuum bei 80°C/0.1



Torr sublimierbar und in unpolaren Solventien wie Benzol und Pentan gut löslich (Zers.-Temp. ca. 85°C). Aus dem bis hinab zu -80°C unverändert bleibenden ¹H-NMR-Spektrum (selektive Entkopplung) ist ebenso wie aus dem ³¹P-NMR-Spektrum auf eine fluktuierende Struktur zu schließen, bei der eine Festlegung der drei Phosphan-Liganden auf bestimmte Positionen – anders als bei CH₃Co[P(CH₃)₃]₄^[3] – nicht möglich ist^[6].

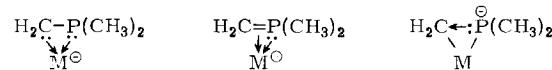
Auf der Suche nach weiteren Beispielen für diesen Strukturtyp fanden wir, daß Trimethylphosphan selbst in Gegenwart koordinativ ungesättigter, aber elektronenreicher Metallatome eine oxidative Addition unter C—H-Spaltung erfährt. So gelingt es z. B. beim Eisen aus sterischen Gründen nicht, einen dem [(CH₃O)₃P]₅Fe^[7] analogen Komplex [(CH₃)₃P]₅Fe zu erhalten; die Reduktionsmethode führt nur zu einem Produkt der Bruttoformel [(CH₃)₃P]₄Fe, dem die Struktur (2) zu kommt (Ausbeute 95%):

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dr. H. H. Karsch und Univ.-Doz. Dr. H.-F. Klein
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

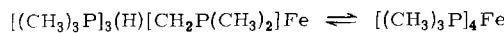


Das IR-Spektrum von (2) weist wie das von *cis*- $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_4\text{FeH}_2$ ^[8] eine intensive breite Bande bei 1835 cm^{-1} auf, die der $\nu(\text{FeH})$ -Schwingung zuzuordnen ist; im übrigen gleicht das Spektrum dem von (1). Die NMR-Spektren erlauben eine Festlegung der restlichen Struktureinheiten des orangegelben Feststoffs, der wie (1) bei $70^\circ\text{C}/0.1$ Torr sublimierbar ist (Zers.-Temp. 80°C). Die Lösungen in Benzol, Toluol sowie anderen Solventien neigen zur Zersetzung^[9].

Zur Deutung der Bindungsverhältnisse in (1) und (2) erscheinen folgende Grenzformeln geeignet:

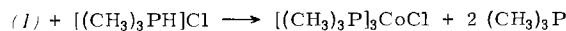


Tatsächlich lassen die Reaktionen von (2) ein Gleichgewicht der Art



erkennen (spektroskopisch konnte das Isomere nicht nachgewiesen werden). Die katalytische Aktivität dieses Systems wird zur Zeit geprüft.

(1) zeigt in seinen Reaktionen die erwartete Polarisierung $\delta^+ - \delta^- \text{Co-C}$:



Der Komplex (2) ist inzwischen auch von einem anderen Arbeitskreis dargestellt worden^[10]. Die dort gesammelten Befunde führen zum gleichen Strukturvorschlag^[11].

Eingegangen am 28. April.
in veränderter Form am 20. Mai 1975 [Z 257]

CAS-Registry-Nummern:

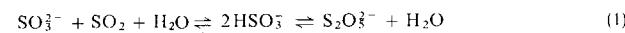
(1): 55853-14-0 / (2): 55853-15-1 / $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_3\text{CoCl}$: 26305-75-9 / $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$: 14580-91-7 / $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{FeCl}_2$: 55853-16-2 / $(\text{CH}_3)_3\text{P}$: 594-09-2 / $[(\text{CH}_3)_3\text{PH}]\text{Cl}$: 55903-13-4.

- [1] H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975).
- [2] H. H. Karsch u. H.-F. Klein, Inorg. Chem. 14, 473 (1975).
- [3] H. H. Karsch u. H. F. Klein, Chem. Ber. 108, 944 (1975).
- [4] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 101, 595 (1968).
- [5] H. H. Karsch, H.-F. Klein, C. G. Kreiter u. H. Schmidbaur, Chem. Ber. 107, 3692 (1974); H. H. Karsch, Dissertation, Universität Würzburg 1974.
- [6] $^1\text{H-NMR}$ (in Benzol bei 30°C , TMS int.): $\delta\text{CH}_3\text{P}_A$ 1.31 ppm, d, $^2\text{J}(\text{P}_A\text{H})$ 9.6 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{P}_B$ 1.16, virtuelles t, $\text{A}_n\text{XX}'\text{A}'_n$, $N = 4.5$; δCH_2 -0.54, dq, $^2\text{J}(\text{P}_A\text{H})$ 1.8, $^3\text{J}(\text{P}_B\text{H})$ 9.2; $^{31}\text{P-NMR}$ (in Toluol bei -80°C , H_3PO_4 ext.): δP_A +30, q; δP_B -12.2, d; $^2\text{J}(\text{P}_A\text{P}_B)$ 13; ^1H .
- [7] E. L. Muettterties u. J. W. Rathke, J. C. S. Chem. Comm. 1974, 850.
- [8] H.-F. Klein, Angew. Chem. 82, 885 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 903 (1970).
- [9] $^1\text{H-NMR}$ (in Toluol bei -30°C , TMS int.): $\delta\text{CH}_3\text{P}_{A-D}$ 1.27, m (wegen Überlagerung der Signale), 33 H; δCH_2 -1.03, m, 2H; δFeH -14.7, ddt, $^{23}\text{J}(\text{P}_{A,D}\text{H})$ 63.2, $^{23}\text{J}(\text{P}_B\text{H})$ 75.4, $^{23}\text{J}(\text{P}_C\text{H})$ 27.0. (Partielle $\{^{31}\text{P}\}$ erzeugt eine d- bzw. q-Struktur); $^{31}\text{P-NMR}$ (in Toluol bei -40°C , 85proz. H_3PO_4 ext.): δP_A -27.6, dt (br), $^{23}\text{J}(\text{P}_{B,C}\text{P}_A)$ 40, $^{23}\text{J}(\text{P}_D\text{P}_A)$ 11; δP_B -20.0, q, $^{23}\text{J}(\text{P}_{A,C,D}\text{P}_B)$ 32; δP_C +19, q, $^{23}\text{J}(\text{P}_{A,B,D}\text{P}_C)$ 36; δP_D -33.4, td (br), $^{23}\text{J}(\text{P}_{B,C}\text{P}_D)$ 33.6, $^{23}\text{J}(\text{P}_D\text{P}_A)$ 11.
- [10] E. L. Muettterties, persönliche Mitteilung.
- [11] Während dieser Untersuchungen wurde von anderer Seite ein Beispiel für eine M—P—C-Dreiringsbildung der hier diskutierten Art röntgenographisch nachgewiesen (M = Pt): N. Bresciani, M. Calligaris, P. Delise, G. Nardin u. L. Randaccio, J. Amer. Chem. Soc. 96, 5642 (1974).

Selen-katalysierte Bildung von Sulfat und Schwefel aus Sulfit^[**]

Von Max Schmidt und Heinz-Peter Kopp^[*]

Trotz vieler Laboratoriumsversuche und erheblichen Aufwandes in Pilot-Anlagen und Großtechnik ist der Stand der Rauchgasentschwefelung – besonders in kohlebefeuerten Elektrizitätswerken – unbefriedigend^[2]. Sieht man von den „Wegwerfverfahren“ ab, bei denen feste Erdalkalimetallocide oder (viel häufiger) wäßrige Aufschlammungen der -hydroxide verwendet werden und das Problem der SO_2 -haltigen Gase günstigstenfalls durch Neuschaffung des Problems riesiger Volumina fester oder schlammiger Abfälle „lösen“, so konzentriert sich das Interesse zur Zeit auf ein „Produkt erzeugendes“ Verfahren, dessen Varianten als „Wellman-Lord“-Prozeß bekannt wurden. Im Prinzip wird dabei das Schwefeldioxid nach



durch alkalisch reagierende Alkalimetallsulfitlösungen bei möglichst niedriger Temperatur aus dem Abgas „ausgewaschen“ und dann bei möglichst hoher Temperatur aus der so entstandenen Hydrogensulfitlösung unter Rückbildung der „Waschlauge“ ausgetrieben (und zweckmäßigerweise zu elementarem Schwefel weiterverarbeitet). Dieses Verfahren hat einen technisch und wirtschaftlich sehr großen Nachteil: die im Kreislauf geführten Schwefel(iv)-Verbindungen verändern teilweise ihre Oxidationsstufe, wodurch nicht nur dauernd neuer Basezusatz erforderlich wird, sondern auch Abwasserprobleme (Ausschleusen unbrauchbarer Waschlauge) und Leitungsverstopfungen (Ausscheidung von Salzen und Schwefel) verursacht werden. Die im Detail sehr komplizierten Disproportionierungsreaktionen von Sulfit zu thermodynamisch stabileren Produkten haben verschiedene Ursachen. Eine davon haben wir studiert.

Seit 1888 weiß man^[3], daß elementares Selen Sulfit in schwach saurem Bereich zu disproportionieren vermag. Obwohl dieses Phänomen später mehrfach untersucht wurde („abschließende“ Deutung, die heute allerdings nicht mehr aufrecht erhalten werden kann, bereits 1929)^[4], blieb es bei der Entwicklung der Wellman-Lord-Verfahren unberücksichtigt.

Aus dem Metallsulfidgehalt der Kohlen gelangt aber meistens Selen über das Rauchgas in die Waschlauge und reichert sich dort an. Seine Wirkung kann für den Ablauf der Entschwefelung und somit für deren Wirtschaftlichkeit prohibitiv werden. Es sei daher dringend vor der Errichtung entsprechender Anlagen gewarnt, wenn der Brennstoff Spuren an Selen enthält!

Aus einer langen Versuchsserie sei ein typisches Experiment skizziert und seine Deutung durch teilweise vereinfachte, Summengleichungen [(2) bis (8)] angegeben.

Zur Lösung von 45 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in 200 ml sauerstofffreiem Wasser wird elementares Selen gegeben (bei Mengen zwischen 50 mg und 8 g Selen verläuft die Reaktion prinzipiell gleich; die Intensität der intermediär auftretenden Farben hängt hingegen deutlich von der Selenmenge ab). Das Gemisch wird unter kontinuierlicher Kontrolle des pH-Wertes und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Zwischen 20°C und 100°C steigt der pH-Wert innerhalb von ca. 60 min von 3.90 auf ein Maximum bei 5.05 (Entweichen von SO_2), wodurch die Konzentration an SO_3^{\ominus} -Ionen zunimmt. Dies führt zur Auflösung des Selens in einer Reihe von Redoxgleichgewichten nach der Summengleichung

[*] Prof. Dr. M. Schmidt und Dr. H.-P. Kopp
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland

[**] Zur Chemie der Rauchgasentschwefelung, 2. Mitteilung. – Als 1. Mitteilung gilt [1].