

$V = 1725 \text{ \AA}^3$; $Z = 2$. Die Verfeinerung mit den Strukturfaktoren von 2877 beobachteten Reflexen kovergierte zum R -Wert 4.5 %.

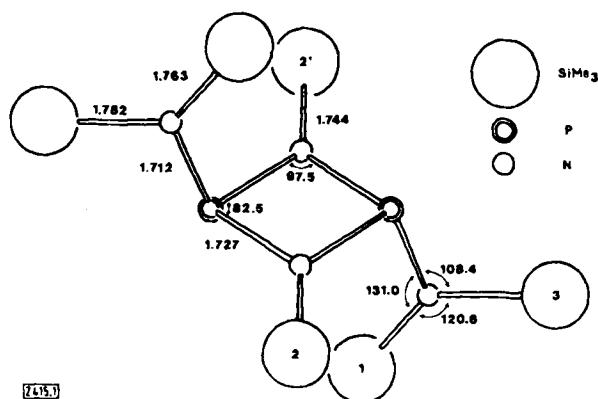


Abb. 1. Molekülstruktur des Diazadiphosphetidins (2); Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$].

Das Molekül besitzt im Festkörper C_1 -Symmetrie. Daraus folgen die Planarität des P_2N_2 -Ringes und die *trans*-Stellung der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Gruppen. Die an die N-Atome im Ring gebundenen Si-Atome befinden sich in der Ringebene. Die Bindungsverhältnisse im Vierring (vgl. Abb. 1) entsprechen denen in anderen Diaza- λ^3 -diphosphetidin-Derivaten^[7]. Hingegen zeigen die beiden PNSi-Winkel am exocyclischen Stickstoff eine ungewöhnliche, in dieser Größenordnung bisher nicht beobachtete Differenz. Die hohe Rotationsbarriere findet im Festkörper ihre Entsprechung in der Aufweitung des einen PNSi-Winkels durch sterische Hinderung und Fixierung von $\text{SiR}_3(1)$ zwischen $\text{SiR}_3(2)$ und $\text{SiR}_3(2')$. Dieser Befund erklärt auch die ungewöhnliche Differenz von J_{SiP} im PNSi₂-Skelett, wobei dem kleineren Bindungswinkel der größere Betrag der ²⁹Si-³¹P-Kopplung zugeschrieben werden sollte^[8]. Daraus ergibt sich, daß dem zum „freien“ Elektronenpaar des P-Atoms ekliptisch konfigurierten Si-Atom die größere Wechselwirkung zukommt, was in Einklang mit Untersuchungen an rotationsbehinderten Aminophosphanen ist^[9].

In (2) wird damit offensichtlich die Grenze der sterischen Beanspruchung der [2 + 2]-Cycloadditionsprodukte von Aminoiminophosphanen durch voluminöse Substituenten erreicht. Enthält (1) statt Trimethylsilyl- eine oder mehrere *tert*-Butyl-Gruppen, so läßt sich keine Cyclisierung beobachten^[2].

Eingegangen am 13. Januar 1976 [Z 415]

CAS-Registry-Nummern:

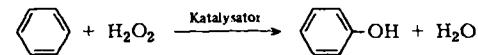
(1): 50732-21-3 / (2): 58802-30-5 / ³¹P: 7723-14-0 / ²⁹Si: 14304-87-1.

- [1] Untersuchungen an Phosphazenen der Koordinationszahl 2 und 3, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 8. Mitteilung: E. Niecke u. W. Flick, J. Organomet. Chem. 104, C 23 (1976).
- [2] E. Niecke u. O. J. Scherer, Nachr. Chem. Tech. 23, 395 (1975); zit. Lit.
- [3] Ca. 10 % in 2 Monaten; Temperaturerhöhung sowie Zusatz katalytischer Mengen an Säurehalogenid beschleunigen den Umwandlungsprozeß.
- [4] $\delta^{31}\text{P} = -225.9 \text{ ppm}$ (10proz. Lsg. in C_6H_{12} , 85proz. H_3PO_4 extern) [5].
- [5] $\delta(^1\text{H}, ^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}) < 0$ bedeutet niedrigere Feldstärke relativ zum Standard.
- [6] Pseudo-Triplett-Struktur des Spin-Systems $(\text{AX}_n)_2$ ($\text{A} = ^{31}\text{P}$, $\text{X} = ^1\text{H}$ bzw. ^{29}Si) resultiert aus $|J_{\text{AA}}| > |J_{\text{AX}} - J_{\text{AX}'}|$.
- [7] K. W. Muir u. J. F. Nixon, Chem. Commun. 1971, 1405; K. W. Muir, J. C. S. Dalton 1975, 259.
- [8] H. S. Gutowsky, M. Karplus u. D. M. Grant, J. Chem. Phys. 31, 1278 (1959).
- [9] A. H. Cowley, M. S. Dewar, W. R. Jackson u. W. B. Jennings, J. Am. Chem. Soc. 92, 5206 (1970).

Kontinuierliche elektrokatalytische Phenolsynthese aus Benzol und Wasserstoffperoxid^[1]

Von Eberhard Steckhan und Josef Wellmann^[*]

Trotz der etablierten Phenolsynthesen besteht seit langem Interesse an einer praktikablen Darstellung von Phenol aus Benzol und Wasserstoffperoxid.



Die Ergebnisse waren aber bisher unbeschiedigend, da die Reaktion gewöhnlich nur schlechte Ausbeuten liefert und wenig selektiv ist. Das gilt auch für die Umsetzung mit Eisen(II) als Katalysator^[2]. Unter den üblichen Reaktionsbedingungen entstehen Gemische von Phenol, Hydrochinon, Brenzatechin sowie höheren Oxidationsprodukten und Biphenyl; die Phenolausbeuten lagen unter 10 %, bezogen auf eingesetztes Wasserstoffperoxid^[2, 3]. Neuere analytische Untersuchungen^[4] zeigen jedoch, daß die Phenolbildung bevorzugt abläuft, wenn folgende Bedingungen eingehalten werden: großer Überschuß

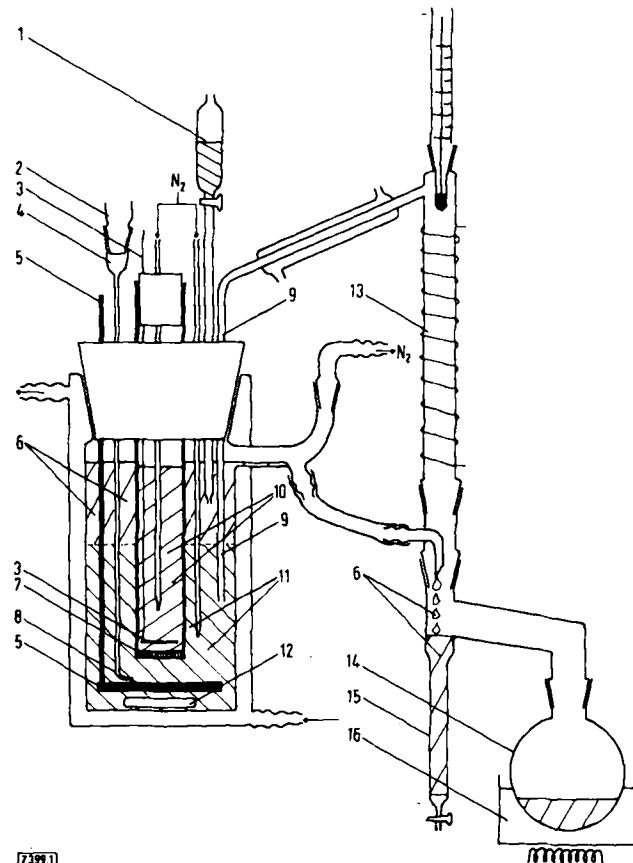


Abb. 1. Becherglaszelle zur elektrokatalytischen Phenolsynthese. 1: Tropftrichter mit 30proz. H_2O_2 ; 2: Referenz-Elektrode; 3: Anode (Platin); 4: Salzbrücke; 5: Kathode (Graphit); 6: Benzolphase mit Phenol angereichert; 7: Glaszyylinder mit Fritte als Anodenraum; 8: Luggin-Kapillare; 9: Benzoleinleitungsrohr; 10: Anolyt; 11: Katholyt: wäßrige Phase mit suspendiertem Benzol; 12: Rührermagnet; 13: beheizte Säule zum Überdestillieren des Benzols; 14: Vorlage zur Aufnahme des angereicherten Benzol/Phenol-Gemisches; 15: Wasserabscheider für evtl. mitgerissene wäßrige Phase; 16: thermostatisiertes Heizbad.

[*] Dr. E. Steckhan und cand. chem. J. Wellmann
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Oleäns-Ring 23, 4400 Münster

an Benzol und Eisen(III)- oder Kupfer(II)-Salzen, eine Wasserstoffperoxidkonzentration, die nicht wesentlich über die Eisen(II)-Konzentration ansteigt, pH ca. 1, T ca. 25°C.

Diese optimalen Bedingungen müssen über die gesamte Reaktionszeit aufrechterhalten werden. Dazu bietet sich die „elektrokatalytische“ Methode an, denn sie erlaubt es, eine konstante Eisen(II)-Konzentration einzuhalten, indem an der Elektrode ständig das in Nebenreaktionen verbrauchte Eisen(II) nachgeliefert wird. Das Verhältnis von Eisen(II) zu Eisen(III) und Kupfer(II) bleibt somit unverändert. Zusätzlich kann aus dem Verlauf des Arbeitspotentials der Kathode auf den Wasserstoffperoxidverbrauch geschlossen und die weitere Zugabe dementsprechend gesteuert werden. Von großer Bedeutung ist die ständige Extraktion des oxidationslabilen Phenols^[5] und der anderen organischen Produkte aus der wäßrigen Katalysatorphase in das überstehende Benzol. Außerdem erlaubt das Zweiphasensystem eine kontinuierliche Arbeitsweise, da das Benzol im Kreislauf geführt und leicht von den Produkten abgetrennt werden kann.

Arbeitsvorschrift:

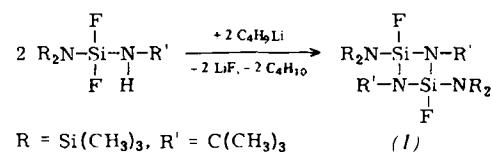
Im Kathodenraum einer Becherglaszelle (siehe Abb. 1) wurden 3.5 mmol Eisen(III)-sulfat, 7 mmol Kupfer(II)-sulfat und 1.17 g 60proz. Perchlorsäure in 70 ml Wasser, das mit Benzol überschichtet war, vorgelegt. Der Anodenraum enthielt eine wäßrige Lösung, die 0.1 M an Perchlorsäure und 0.2 M an Natriumperchlorat war. Nach der Vorelektrolyse zur Erzeugung von 2 mmol Eisen(II) wurde ein konstanter Strom von 50 mA aufrechterhalten und unter Röhren und Stickstoffspülung bei 25°C immer dann 30proz. Wasserstoffperoxid zugepfropft, wenn sich das ursprüngliche Arbeitspotential der Ka-

- [1] 1. Mitteilung über indirekte elektrochemische Prozesse. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
- [2] C. F. Cross, E. J. Bevan u. Th. Heiberg, *Chem. Ber.* 33, 2015 (1900).
- [3] J. R. L. Smith u. R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc.* 1963, 2897.
- [4] Ch. Walling u. R. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 363 (1975); Ch. Walling, *Acc. Chem. Res.* 8, 125 (1975).
- [5] A. Chwala u. M. Pailer, *J. Prakt. Chem. N. F.* 152, 45 (1939).

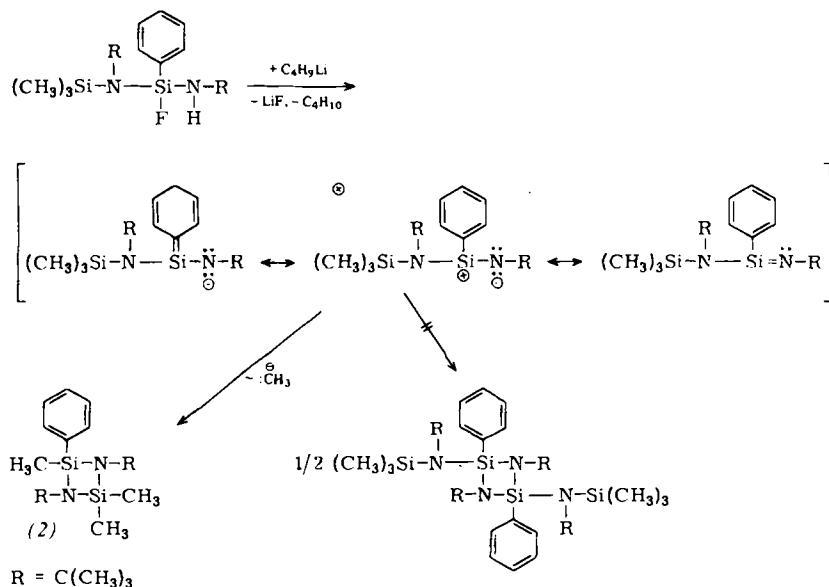
Nucleophile 1,3-Umlagerung am Silicium – indirekter Nachweis für ein Silicium-Stickstoff-Ylid^[**]

Von Uwe Klingebiel und Anton Meller^[*]

Neben bimolekularen Ringschlußreaktionen von Halogenosilanen mit Aminen oder Ammoniak^[1] lassen sich stabile Monoalkylaminofluorsilane^[2] durch Einwirkung von n-Butyllithium direkt cyclisieren^[3], wobei der Reaktionsmechanismus intra- oder intermolekular deutbar ist:



Wird jedoch im *tert*-Butylaminodifluorsilan ein Fluoratom durch eine Arylgruppe ersetzt^[4], so nimmt die Reaktion einen überraschenden Verlauf: Als Produkt erhält man ein unsymmetrisch substituiertes Ringsystem, dessen Entstehung auf eine nucleophile 1,3-Umlagerung am Silicium (vergleichbar der bekannten Methylgruppenwanderung am Kohlenstoffskellet) zurückzuführen und zugleich als Hinweis für die Bildung eines



thode wieder eingestellt hatte. Das durch den Überlauf kontinuierlich abfließende, mit Phenol angereicherte Benzol wurde destilliert und dem Reaktionsgefäß wieder zugesetzt. Nach Zugabe von 20.4 mmol H_2O_2 und Verbrauch von 7 mF wurden die Produkte gaschromatographisch auf einer 0.5-m-Tenax-Säule quantitativ gegen Tetradecan als innerer Standard bestimmt. Es ergaben sich 13.0 mmol (64 %) Phenol sowie 0.1 mmol (0.25 %) Biphenyl bezogen auf H_2O_2 .

Eingegangen am 22. Januar 1976 [Z 399]

CAS-Registry-Nummern:

Phenol: 108-95-2 / Benzol: 71-43-2 / Wasserstoffperoxid: 7722-84-1 / Biphenyl: 92-52-4.

Silicium-Ylids zu werten ist. Das Ausbleiben von Oligomerisationsprodukten des Typs (1) zeigt, daß eine sterische Einflußnahme an den Stickstoffatomen allein keine hinreichende Stabilisierung einer derartigen Spezies von Silicium der Koordinationszahl 3^[5] gewährleistet. Vielmehr führt die zu erwartende, extrem hohe Reaktivität dieser Zwischenstufe zur intramolekularen nucleophilen Substitution unter Wanderung eines Methanid-Ions und Ringschluß zu (2).

[*] Prof. Dr. A. Meller und Dr. U. Klingebiel
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammstraße 4, 3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.