

miden liefern. Während aus (3a) das erwartete Pentylbromid (6a) entsteht, erhält man aus (4d) in Abhängigkeit von der angewendeten Brom-Menge entweder 1-Brom-2,2-diphenylethylen (6b) (Fp=40 bis 41 °C; Lit. [4] Fp=41 bis 42 °C) oder 1,1-Dibrom-2,2-diphenylethylen (6c) (Fp=83 bis 84 °C; Lit. [5] Fp=83 °C).

Die Verbindung (2) kann somit zur stufenweisen Kettenverlängerung von *Alkylhalogeniden* um je ein C-Atom angewendet werden. Für generelle Aussagen über die mit (2) an *Carbonylverbindungen* möglichen synthetischen Operationen reicht das vorliegende Untersuchungsmaterial noch nicht aus.

Die Strukturen der neu dargestellten Verbindungen folgen aus den Ergebnissen der Elementaranalyse und aus den spektroskopischen Daten (MS, IR, ¹H-NMR).

Arbeitsvorschrift für die Kettenverlängerung von *n*-Butylbromid

(alle Umsetzungen unter N₂ in wasserfreien, N₂-gesättigten Lösungsmitteln)

a) *n*-Pentyl(diphenyl)arsanoxid: Zu 4.16 g (16.0 mmol) Methyl(diphenyl)arsanoxid^[3] in 250 ml THF läßt man bei -40 °C unter Rühren eine frisch bereitete Lösung von 17.6 mmol Lithiumdiisopropylamid in 40 ml THF tropfen. Bei -40 °C ausgefallenes Methyl(diphenyl)arsanoxid löst sich dabei auf. Nach 30 min Rühren läßt man zu der gelben klaren Lösung 2.19 g (16.0 mmol) *n*-Butylbromid in 10 ml THF tropfen und erwärmt 1 h auf 65 °C. Man versetzt die nahezu farblose Lösung mit Wasser und Chloroform, trennt die Phasen, schüttelt die wäßrige Phase mit Chloroform aus und dampft die getrockneten Chloroform-Lösungen ein. Der kristalline Rückstand wird säulenchromatographisch [Kieselgel, Chloroform/Ethanol (85:15)] getrennt: 3.6 g (72 %) (3a) sowie 0.90 g (21 %) Methyl(diphenyl)arsanoxid.

b) *n*-Pentyl(diphenyl)arsan: Nach Reduktion von 3.16 g (10.0 mmol) (3a) mit 190 mg (5.0 mmol) LiAlH₄ in 55 ml THF bei Raumtemperatur ergibt die Aufarbeitung [analog a), aber ohne Chromatographie] 2.94 g (98 %) öliges, chromatographisch einheitliches Arsan.

c) *n*-Pentylbromid: Zu einer Lösung von 2.10 g (7 mmol) des Arsans in 15 ml CCl₄ läßt man bei Raumtemperatur 1.12 g (7 mmol) Br₂ in 5 ml CCl₄ tropfen. Es entsteht eine gelbe Lösung und als Bodensatz ein braunrotes Öl. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgesaugt, der Rückstand wird im Wasserbad 2 h auf 90 °C erwärmt. Das entstandene *n*-Pentylbromid (gaschromatographische Bestimmung 79 %) läßt sich vom Chlor(diphenyl)arsan (92.5 %) destillativ trennen.

Eingegangen am 16. Oktober 1976,
in veränderter Fassung am 28. Oktober 1976 [Z 595]

CAS-Registry-Nummern:

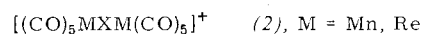
(1): 61024-98-4 / (2): 61024-99-5 / (3a): 61024-00-1 /
(3b): 61025-01-2 / (3c): 61025-02-3 / (4a): 61025-03-4 /
(4b): 61025-04-5 / (4c): 61025-05-6 / (4d): 61025-06-7 /
(5a): 38563-47-2 / (5b): 61025-07-8 / (6a): 110-53-2 /
(6b): 13249-58-6 / (6c): 2592-73-6 / (7a): 3095-87-2 /
(7b): 2215-16-9 / Br(CH₂)₃CH₃: 109-65-9 / BrCH₂CH=CH₂: 106-95-6 /
BrCH₂Ph: 100-39-0 / CH₃(CH₂)₂CHO: 123-72-8 / C₆H₅CHO: 100-52-7 /
(CH₂)₅CO: 108-94-1 / PhCOPh: 119-61-9.

- [1] G. O. Doak u. L. D. Freedman: *Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth*. Wiley, New York 1970.
- [2] Halodemetallierungen sind auch bei Stibanen, Bismutanen, Germanen, Stannanen und Plumbanen bekannt. Wir prüfen, ob sich auch diese Reaktionen zur Einführung von Halogenatomen und halogenierten Kohlenstoffeinheiten in organische Verbindungen eignen.
- [3] Darstellung nach G. J. Burrows u. E. E. Turner, *J. Chem. Soc.* 117, 1381 (1920); 119, 428 (1921); A. Merijanjan u. R. A. Zingaro, *Inorg. Chem.* 5, 187 (1966).
- [4] P. Lipp, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 56, 569 (1923).
- [5] K. Ziegler, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 434, 61 (1923).

Darstellung halogen-verbrückter kationischer Zweikernkomplexe des Mangans und Rheniums^[**]

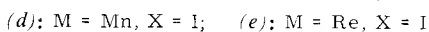
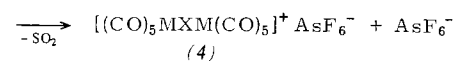
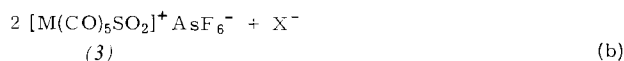
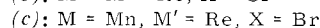
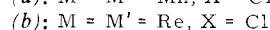
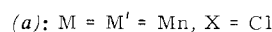
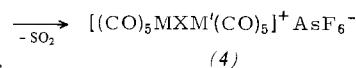
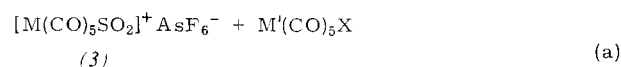
Von Rüdiger Mews^[*]

Während halogen-verbrückte anionische Komplexe des Typs (1)^[1] und auch neutrale Vertreter dieses Typs^[2] bekannt sind, wurden die mit (1) isoelektronischen Kationen (2) bisher nicht beschrieben. Daß einzelne Halogene auch als Brückenliganden in kationischen Komplexen fungieren können, wurde unseres Wissens bisher nur für Komplexe des Eisens gezeigt^[3].

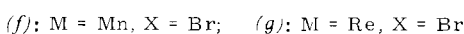
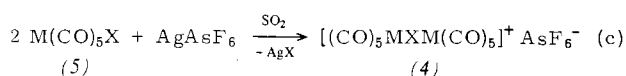


Wir fanden jetzt, daß es vier Möglichkeiten zur Synthese komplexer Kationen des Typs (2) gibt:

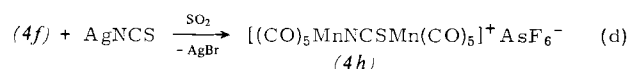
Umsetzung der SO₂-Komplexe (3)^[4] mit Carbonylmetallhalogeniden [Gleichung (a)] oder mit Metallhalogeniden [Gleichung (b)].



Reaktion der Carbonylmetallhalogenide (5) mit AgAsF₆ in SO₂ [Gleichung (c)]. Die Isolierung der intermediär entstehenden SO₂-Komplexe ist bei der Synthese symmetrischer Kationen nicht notwendig.



Austausch des brückenbildenden Halogens in (4) mit Hilfe von Silbersalzen in SO₂ [Gleichung (d)].



Während Umsetzungen nach Gleichung (a) innerhalb weniger Minuten, nach (c) und (d) in wenigen Stunden quantitativ verlaufen sind, erhält man nach Gleichung (b) nur schwer saubere Produkte.

Die stark gelben Mangan- und die farblosen Rheniumsalze lösen sich sehr gut in SO₂, in organischen Lösungsmitteln dagegen nur schlecht oder unter Zersetzung.

Thermisch sind die Komplexe (4) bis über 100 °C stabil. Sie wurden durch Elementaranalyse und Aufnahme der IR-Spektren charakterisiert. Im Bereich der CO-Valenzschwin-

[*] Dr. R. Mews
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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

ungen sind die Spektren zwar komplex, aber das Fehlen von Banden unterhalb 1900 cm^{-1} zeigt, daß eine Verbrückung durch Carbonylgruppen auszuschließen ist. Bei den Manganverbindungen finden wir eine starke Bande bei 700 cm^{-1} ($\nu_3\text{AsF}_6^-$). Die Aufspaltung dieser Bande bei den Rheniumverbindungen, besonders beim Chlor-Derivat (715 m , 699 sst), deutet auf eine Verzerrung des AsF_6^- -Ions im Festkörper hin.

Arbeitsvorschrift

Zu einer genau stöchiometrischen Mischung der Reaktanden (je 2 bis 3 mmol) werden bei -196°C etwa 10 ml SO_2 kondensiert. Danach wird langsam erwärmt. Die Reaktion (a) ist bereits kurz nach Erreichen der Raumtemperatur beendet. Es entsteht eine klare Lösung, aus der sich beim Abdampfen des SO_2 die reinen Produkte abscheiden. Bei den Reaktionen (b) bis (d) wird das ausgefallene Silberhalogenid oder Alkalimetall-hexafluoroarsenat vor dem Abdampfen des SO_2 abfiltriert.

Eingegangen am 29. Oktober 1976 [Z 597]

CAS-Registry-Nummern:

(3), M = Mn: 55853-06-0 / (3), M = Re: 55853-08-2 / (4a): 61025-92-1 / (4b): 61025-93-2 / (4c): 61025-95-4 / (4d): 61025-97-6 / (4e): 61025-99-8 / (4f): 61026-01-5 / (4g): 61026-03-7 / (4h): 61026-05-9 / (5), M = Mn: 14516-54-2 / (5), M = Re: 14220-21-4 / $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$: 14100-30-2 / $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$: 14099-01-5.

- [1] H. Behrens u. D. Hermann, Z. Naturforsch. 21b, 1234 (1966); E. Lindner u. H. Behrens, Spectrochim. Acta 23 A, 3025 (1967); J. K. Ruff, Inorg. Chem. 7, 1821 (1968).
[2] H. Behrens u. R. Schwab, Z. Naturforsch. 19b, 768 (1964).
[3] E. O. Fischer u. E. Moser, J. Organomet. Chem. 3, 16 (1965); Z. Anorg. Allg. Chem. 342, 156 (1966).
[4] R. Mews, Angew. Chem. 87, 669 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 640 (1975).

Elektrochemische Reduktion von 2,2,2-Trichlorethanolen^[**]

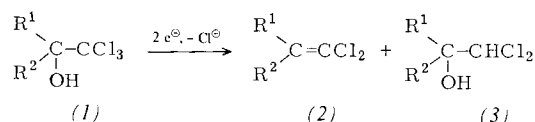
Von Andreas Merz^[*]

Die reduktive Dehalogenierung von vicinalen Dihalogeniden ist sehr gut untersucht^[1]. Wenig ist dagegen über die gleichzeitige reduktive Eliminierung eines Halogen- und eines benachbarten, über ein Sauerstoffatom gebundenen Substituenten bekannt^[2].

Wir fanden, daß 2,2,2-Trichlorethanol (1), die u. a. durch OH^- -phasentransfer-katalysierte Addition von Chloroform an Aldehyde und Ketone leicht erhältlich sind^[3], in sauren Elektrolyten bei -1.3 bis -1.5 V an einer Quecksilberkathode in teils guten Materialausbeuten zu 1,1-Dichlorolefinen (2) reduziert werden (Tabelle 1). Als Nebenprodukte erhält man die 2,2-Dichlorethanol (3). Geeignete Grundlektrolyte sind wäßrig-organische Solvensgemische, die Mineralsäure und ein acides Leitsalz, z. B. Triethylammoniumchlorid, enthalten. Die infolge konkurrierender Wasserstoffabscheidung niedrige Stromausbeute läßt sich durch Beigabe von Tetraethylammonium-*p*-toluolsulfonat erhöhen.

Wegen ihrer Analogie zur elektrochemischen Dehalogenierung vicinaler Dihalogenide, die aufgrund ihrer hohen Stereoselektivität^[1b, 4] als Synchronreaktion betrachtet wird, beansprucht die Reaktion auch mechanistisches Interesse.

Da eine C—O-Einfachbindung bei den angewendeten Arbeitspotentialen elektrochemisch nicht angegriffen wird^[5], muß die Elektronenübertragung an der Trichlormethylgruppe



stattfinden; in diesem Fall ist ein Dichlormethyl-Anion [z. B. (4a)] als reaktive Zwischenstufe zu erwarten^[6]. Protonierung von (4a) durch das Solvens führt zu (3a), nucleofuge Eliminierung der OH-Gruppe – vergleichbar dem zweiten Schritt einer E1cb-Eliminierung – zu (2a).

Die Reduktion von (1a) in neutralem Medium (95proz. wäßriges DMF, $0.1\text{ M Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$, $E_{1/2} = -1.76\text{ V}$) führt ausschließlich zu (3a). Da eine H^+ -katalysierte Dehydratisierung von (3a) zu (2a) unter Elektrolysebedingungen experimentell ausgeschlossen werden konnte, muß die Reduktion im sauren Medium anders verlaufen: offenbar wird hier der protonierte

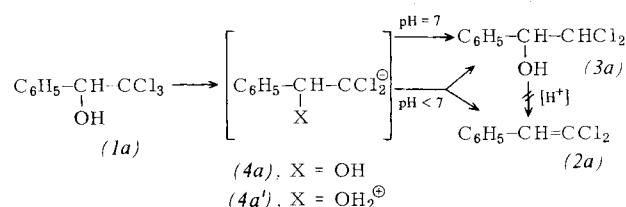


Tabelle 1. 1,1-Dichlorolefine (2) aus 2,2,2-Trichlorethanolen (1); Nebenprodukt: 2,2-Dichlorethanol (3). Bedingungen siehe Arbeitsvorschrift.

	R ¹	R ²	E [V] [a]	Umsatz [%] [b]	MA [%] [c]	(2) SA [%] [c]	MA [%] [c]	(3) SA [%] [c]	Reinausb. [%]	(2) Kp [d] [°C/Torr]
(a)	C ₆ H ₅	H	-1.3	98	97	70	3	2.2	85	92/12
(b)	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	-1.4	98	97	39	3	1.2	83	100/12
(c)	CH ₃	CH ₃	-1.5	78	89	26	10	3	33	107/760
(d)	CH ₃	C ₂ H ₅	-1.5	76	92	25	8	2.5	24	125/760
(e)	—(CH ₂) ₄ —	—	-1.5	71	86	29	14	4.4	27	65/12
(f)	—(CH ₂) ₅ —	—	-1.5	75	93	38	7	2.7	32	80/12

[a] Elektrodenpotential gemessen gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE).

[b] Gaschromatographisch bestimmt.

[c] Material- (MA) und Stromausbeute (SA) bezogen auf umgesetztes (1).

[d] Die dargestellten Verbindungen (2) sind literaturbekannt.

[*] Dr. A. Merz

Institut für Chemie im Fachbereich Chemie und Pharmazie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Alkohol reduziert, wie auch die Verschiebung des Reduktionspotentials um ca. 0.4 V in positiver Richtung zeigt. Die protonierte OH-Gruppe in (4a') ist eine so gute Abgangsgruppe, daß die Eliminierung zu (2a) weit überwiegt. Allerdings ist die Existenz des Zwitterions (4a') in Lösung unwahrscheinlich, so daß man entweder eine Reaktion aus dem adsorbierten Zustand an der Elektrodenoberfläche oder eine synchrone Elektronenübertragung und Eliminierung ohne Durchlaufen von (4a') annehmen muß.