

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^[**]

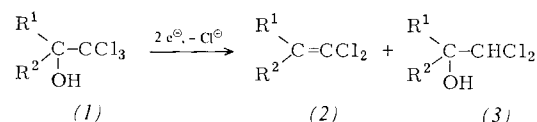
Von Andreas Merz^[*]

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

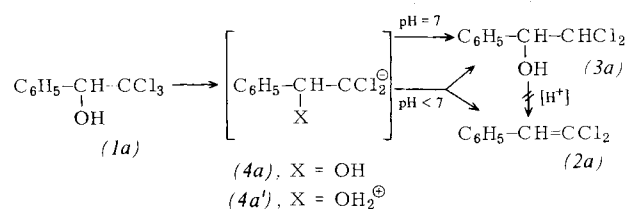


Tabelle 1. 1,1-Dichlorolefine (2) aus 2,2,2-Trichlorethanolen (1); Nebenprodukt: 2,2-Dichlorethanol (3). Bedingungen siehe Arbeitsvorschrift.

| | 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.

In einer geteilten Elektrolysezelle (z.B. nach ^[1b]) mit Kühlmantel, magnetisch gerührter Quecksilberkathode und Graphitanode werden Kathoden- und Anodenraum mit Grundelektrolyt (1.5 M HCl, 0.1 M Et₄N⁺OTos⁻, 0.5 M Et₃NH⁺Cl⁻ in 95proz. Ethanol) beschickt. Man stellt das Kathodenpotential ein^[7] (vgl. Tabelle 1) und mißt den resultierenden Grundstrom. Nach Zugabe von (1) (ca. 0.35 M) wird elektrolysiert, bis der Elektrolysestrom unter den Grundstrom gefallen ist. Nach Eingießen des Katholyten in Wasser extrahiert man mit Pentan und destilliert.

Eingegangen am 21. Oktober 1976 [Z 598]

CAS-Registry-Nummern:

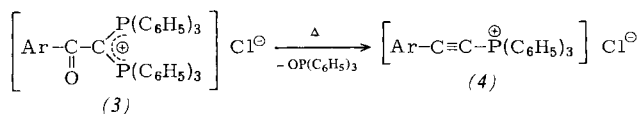
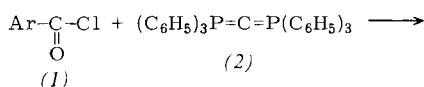
(1a): 2000-43-3 / (1b): 14337-31-6 / (1c): 57-15-8 / (1d): 15811-72-0 / (1e): 10292-51-0 / (1f): 3508-84-7 / (2a): 698-88-4 / (2b): 41448-64-0 / (2c): 6065-93-6 / (2d): 10562-75-1 / (2e): 39547-03-0 / (2f): 1122-55-0 / (3a): 2612-36-4 / (3b): 58622-56-3 / (3c): 4773-53-9 / (3d): 61104-45-8 / (3e): 41055-91-8 / (3f): 52183-64-9.

- [1] a) Chemische Methoden: W. H. Saunders jr. u. A. F. Cockerill: Mechanisms of Elimination Reactions. Wiley-Interscience, New York 1973, S. 332ff.; b) Elektrochemische Methoden: J. Casanova u. H. R. Rogers, J. Org. Chem. 39, 2408 (1974).
 [2] Elektrochemische Beispiele: H. Lund, Acta Chem. Scand. 17, 2139 (1963); J. C. Webb, C. K. Mann u. H. M. Walborsky, J. Am. Chem. Soc. 92, 2042 (1970).
 [3] A. Merz u. R. Tomahogh, Chem. Ber., im Druck.
 [4] J. Zavada, T. Krupicka u. J. Sicher, Collect. Czech. Chem. Commun. 28, 1644 (1963).
 [5] V. G. Mairanowsky, Angew. Chem. 88, 283 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 281 (1976).
 [6] M. R. Rifi in M. M. Baizer: Organic Electrochemistry. Marcel Dekker, New York 1973, S. 279ff.
 [7] Wir verwendeten einen Laborpotentiostat Bank Wenking 70 HV 1.

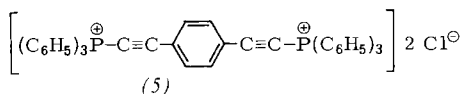
Einfache Synthese von (Arylethynyl)triphenylphosphonium-Salzen

Von Hans Jürgen Bestmann und Wolfgang Kloeters^[*]

Ethynylphosphonium-Salze sind interessante Synthesebausteine^[1]. Wir haben einen einfachen Zugang zu den (Arylethynyl)triphenylphosphonium-Salzen (4) gefunden.



(a), Ar = C₆H₅; (b), Ar = *p*-CH₃O-C₆H₄; (c), Ar = α-C₁₀H₇



Bei der Umsetzung von aromatischen Säurechloriden (1) mit Hexaphenylcarbodiphosphoran (2)^[2] bilden sich zunächst die Verbindungen (3), die beim Erhitzen Triphenylphosphanoxid abspalten und in die Phosphonium-Salze (4) übergehen. (4a): Fp = 180°C, IR: 2175 cm⁻¹ (C≡C), ³¹P-

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. W. Kloeters
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
 Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

NMR: δ = -6.52 ppm^[3], Ausb. 65 %. - (4b): Fp = 183°C, IR: 2165 cm⁻¹ (C≡C), ³¹P-NMR: δ = -5.86 ppm^[3], Ausb. 68 %. - (4c): Fp = 161°C, IR: 2170 cm⁻¹ (C≡C), ³¹P-NMR: δ = -6.45 ppm^[3], Ausb. 56 %.

Ausgehend von Phthalsäuredichlorid erhält man das Bisphosphonium-Salz (5), Fp = 138°C; IR: 2175 cm⁻¹ (C≡C), ³¹P-NMR: δ = -6.52 ppm^[3], Ausb. 71 %^[4].

In den ³¹P-Kernresonanzspektren der Phosphonium-Salze (3) geben beide Phosphoratome zusammen ein Signal zwischen δ = -18.5 und -20.0 ppm^[3]. In den Ethynylphosphonium-Salzen (4) beobachtet man dagegen nur ein Signal bei δ = -5.5 bis -6.8 ppm, das auf eine starke Wechselwirkung des π-Elektronensystems der Dreifachbindung mit dem Phosphoratom schließen läßt^[5].

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von 20 mmol Hexaphenylcarbodiphosphoran (2) in 100 ml wasserfreiem Benzol tropft man unter Stickstoff 20 mmol des frisch destillierten Säurechlorids (1) gelöst in 20 ml wasserfreiem Benzol. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt, mit Benzol gewaschen und im Vakuum (1 Torr) bei 40°C getrocknet. Anschließend schlämmt man das so erhaltene Salz (3) in 100 ml wasserfreiem Toluol auf und kocht unter Stickstoff 12 bis 18 Stunden unter Rückfluß. Das ungelöste Ethynylphosphonium-Salz (4) wird abgesaugt, mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Eingegangen am 20. Oktober 1976 [Z 585]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 98-88-4 / (1b): 100-07-2 / (1c): 879-18-5 / (2): 7533-52-0 / (3a): 60896-10-8 / (3b): 60934-64-7 / (3c): 60896-11-9 / (4a): 60896-12-0 / (4b): 60896-13-1 / (4c): 60896-14-2 / (5): 60896-15-3.

- [1] H. Hoffmann u. H. Förster, Tetrahedron Lett. 1964, 989; E. E. Schweizer, Ch. S. Kim, C. S. Labaw u. W. P. Murray, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 7; E. E. Schweizer u. S. V. DeVoe, J. Org. Chem. 40, 144 (1975).
 [2] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen u. N. McKelvie, J. Am. Chem. Soc. 83, 3539 (1961).
 [3] Bezogen auf H₃PO₄ als externen Standard.
 [4] Für alle Phosphoniumsalze (4) und (5) liegen richtige Elementaranalysen vor.
 [5] T. A. Albright, W. J. Freeman u. E. E. Schweizer, J. Am. Chem. Soc. 97, 2946 (1975).

Synthese von Protohypericin aus Emodin^[**]

Von Dietrich Spitzner^[*]

Hypericum perforatum L. enthält neben Hypericin und Pseudohypericin zwei weitere photodynamisch wirksame Farbstoffe, Protohypericin (2) und Protopseudohypericin, die bei der Einwirkung von Licht und Sauerstoff sehr leicht in die erstgenannten Verbindungen übergehen^[1]. Brockmann et al.^[2] erhielten (2) durch Oxidation von Penicilliosin oder Emodinanthon.

Wir fanden, daß (2) auch bei der alkalischen Dimerisierung von Emodin (1) nach der Methode von Steglich et al.^[3] entsteht, wenn man bei der Reaktion und Aufarbeitung auf Lichtausschluß achtet. Der mit 25 % Ausbeute isolierte violette Farbstoff (Lösungsfarbe in Aceton und Alkali violett) stimmt papierchromatographisch und spektroskopisch [FD-MS: M⁺ = 506 ME; UV (MeOH): λ_{max} = 540 nm; ¹H-NMR (D₅-Pyridin): δ = 2.06 (CH₃), 6.91 (2(7)-H), 7.13 (11(14)-H), 7.47 (4(5)-

[*] Dr. D. Spitzner
 Institut für Chemie der Universität Hohenheim
 Emil-Wolff-Straße 14, D-7000 Stuttgart 70

[**] Anmerkung bei der Korrektur (23. Nov. 1976): Inzwischen berichteten D. W. Cameron et al., Aust. J. Chem. 29, 1509 (1976), über ähnliche Ergebnisse.