

Farbe sofort von hellblau nach tiefviolettt umschlägt. Beim Abdampfen des Lösungsmittels fällt $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{I}_8]$ in dunkelvioletten bis schwarzen Kristallen aus. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 erhält man die Verbindung sehr rein in 50–70 % Ausbeute. Die Summe der Gehalte an C, H, N, I und Re bei der Elementaranalyse ergab 99.35 %. Das feste Komplexsalz zersetzt sich thermisch bei ca. 200°C. Es ist in Benzol, Toluol und Ethanol mäßig, in Dichlormethan und Aceton gut löslich.

Eingegangen am 6. Oktober 1978 [Z 144a]

- [1] F. A. Cotton, N. F. Curtis, B. F. G. Johnson, W. R. Robinson, Inorg. Chem. 4, 326 (1965).
- [2] J. V. Brencic, F. A. Cotton, Inorg. Chem. 9, 351 (1970); W. K. Bratton, F. A. Cotton, ibid. 9, 789 (1970); K. Hedwig, K. H. Linse, K. Schwochau, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 13, 77 (1977).
- [3] F. A. Cotton, C. Oldham, W. R. Robinson, Inorg. Chem. 5, 1798 (1966).
- [4] R. J. H. Clark, M. L. Franks, J. Am. Chem. Soc. 98, 2763 (1976); F. A. Cotton, W. T. Hall, Inorg. Chem. 16, 1867 (1977); W. C. Trogler, E. I. Solomon, H. B. Gray, ibid. 16, 3031 (1977); W. C. Trogler, C. D. Cowman, H. B. Gray, F. A. Cotton, J. Am. Chem. Soc. 99, 2993 (1977); F. A. Cotton, B. A. Frenz, B. R. Stults, T. R. Webb, ibid. 98, 2768 (1976).
- [5] W. Preetz, H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. 415, 8 (1975).
- [6] R. J. H. Clark, N. R. D'Urso, J. Am. Chem. Soc. 100, 3088 (1978).
- [7] Anmerkung bei der Korrektur: Soeben wurde ein anderes, weniger ergiebiges Syntheseverfahren für die gleiche Verbindung veröffentlicht: H. D. Glicksman, R. A. Walton, Inorg. Chem. 17, 3197 (1978).

Langketige Alkylammoniumionen als Phasentransfer-Reagentien zur Darstellung von Gemischligandkomplexen der Platinmetalle

Von Ashok Kumar Shukla und Wilhelm Preetz^[*]

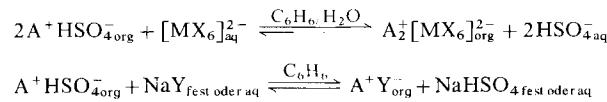
Die durch lipophile Kationen bewirkte Überführung anionischer Reaktanden aus einer polaren in eine unpolare Phase gewinnt für die chemische Synthese rasch an Bedeutung. In zweiphasigen Flüssig/Flüssig- oder Fest/Flüssig-Systemen lassen sich mit wenigen Molprozenten Transferreagens vollständige Umsetzungen organischer Verbindungen mit anorganischen Anionen erreichen, so daß von Phasentransfer-Katalyse (PTC)^[1] gesprochen wird. Wesentlich billiger als die dafür zuerst verwendeten Kronenether sind die ebenfalls geeigneten quartären Alkylammoniumsalze^[2]. Anwendungen auf „anorganische Reaktionen“ sind uns nicht bekannt.

Ligandenaustauschprozesse bei kinetisch inerten Hexahalogenosmaten(IV) verlaufen in schwach- oder unpolaren Lösungsmitteln um den Faktor 10² bis 10⁴ schneller als in wäßrigen Systemen^[3]. Diese Tatsache und die Ausnutzung von Phasentransfer-Prozessen ermöglichen Substitutionsreaktionen unter milden Bedingungen. Während sich in wäßrig-saurem Milieu bei Komplexen des Typs $[\text{MX}_6]^{2-}$, M=Os, Ir, Pt, (Re), nur die schwereren Halogenidliganden X=Cl, Br, I wechselseitig austauschen lassen^[4], gelang uns jetzt in organischen Lösungsmitteln erstmals die Darstellung der fluorhaltigen Gemischligandkomplexe des Typs $[\text{MF}_n\text{X}_{6-n}]^{2-}$, n=1–5. Bisher ließen sich Platinmetallkomplexe nur mit BrF_3 oder XeF_2 sowie in KHF_2 -Schmelzen fluorieren^[5]. Unter diesen Reaktionsbedingungen werden aber sämtliche Br- und I-Liganden abgespalten.

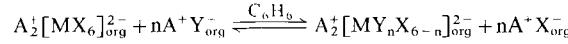
Als lipophiles Phasentransfer-Reagens hat sich Tridodecylammonium, $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{NH}]^+$ (A^+), bewährt, von dem das Hydrogensulfat sehr rein in kristalliner Form erhältlich ist. Die Substitutionsreaktionen können sowohl in homo-

gener organischer Phase als auch nach dem PTC-Verfahren zweiphasig durchgeführt werden. Das Prinzip wird an folgenden Teilreaktionen deutlich:

1. *Ionenpaar-Extraktion*. Die Komplexanionen und die Halogenidionen werden getrennt oder gemeinsam aus wäßriger Lösung bzw. aus den festen Salzen mit Hilfe von A^+ in die organische Phase (Benzol oder Toluol) überführt.



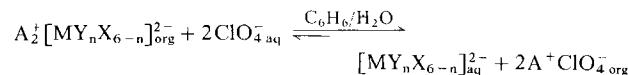
2. *Ionenpaar-Reaktion*. Die Ionenpaare reagieren unter schrittweiser Ligandensubstitution. In Abhängigkeit von den Konzentrationsverhältnissen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen mehreren Gemischligandkomplexen ein. Gegenwart von festem NaY begünstigt den Ligandenaustausch, wenn X ein leichteres Halogenid als Y ist; wegen der größeren Gitterenergie entsteht durch PTC festes NaX.



3a. *Fällung als schwerlösliches Komplexsalz*. Benzol bildet mit einer Lösung von Kaliumacetat in Eisessig eine homogene organische Phase. Zwischen den Ionenpaaren kommt es zur doppelten Umsetzung und zur Ausfällung der Kaliumkomplexsalze, die in Wasser gut löslich sind.



3b. *Komplexionen-Extraktion* („Stripping“). Die Komplexanionen lassen sich im Austausch gegen große, wenig hydratisierte Anionen (z. B. ClO_4^- , CCl_3COO^-) in eine wäßrige Phase extrahieren.



4. *Trennung der Komplexgemische*. Die Hexahalogenokomplexe der vierwertigen Platinmetalle sowohl mit gleichen als auch mit verschiedenen Liganden verhalten sich in sauren wäßrigen Lösungen bei tiefen Temperaturen kinetisch inert. Aus den Gemischen $[\text{MY}_n\text{X}_{6-n}]^{2-}$ lassen sich die einzelnen Spezies durch Trennung an Cellulose-Ionenaustauschern^[6] rein isolieren.

Tabelle 1. Synthese fluorhaltiger Hexahalogenokomplexe durch Ionenpaar-Reaktionen in Benzol.

Reaktanden	T [°C]	t [min]	Hauptprodukte (Ausbeute %) [a]
$\text{A}_2^+[\text{OsCl}_6]^{2-}, \text{A}^+\text{F}^-$	80	60	$[\text{OsFCl}_5]^{2-}$ (40), $[\text{OsF}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ (30)
$\text{A}_2^+[\text{OsCl}_6]^{2-}, \text{A}^+\text{F}^-$	80	180	$[\text{OsF}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ (40), $[\text{OsF}_3\text{Cl}_3]^{2-}$ (20)
$\text{A}_2^+[\text{OsBr}_6]^{2-}, \text{A}^+\text{F}^-$	80	10	$[\text{OsFBr}_5]^{2-}$ (40), $[\text{OsF}_2\text{Br}_4]^{2-}$ (40)
$\text{A}_2^+[\text{OsBr}_6]^{2-}, \text{A}^+\text{F}^-$	80	60	$[\text{OsF}_3\text{Br}_3]^{2-}$ (50), $[\text{OsF}_4\text{Br}_2]^{2-}$ (20)
$\text{A}_2^+[\text{OsI}_6]^{2-}, \text{A}^+\text{F}^-$	20	10	$[\text{OsF}_2\text{I}_4]^{2-}$ (20), $[\text{OsF}_3\text{I}_3]^{2-}$ (10) [b]
$\text{A}_2^+[\text{OsCl}_5\text{I}]^{2-}, \text{A}^+\text{F}^-$	80	30	$[\text{OsFCl}_4\text{I}]^{2-}$ (60), $[\text{OsF}_2\text{Cl}_3\text{I}]^{2-}$ (30)

[a] Geringe Ausbeute anderer Gemischligandkomplexe; [b] Verluste durch Hydrolyse.

[*] Prof. Dr. W. Preetz, Dipl.-Chem. A. K. Shukla
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Olshausenstraße 40/60, D-2300 Kiel

Von den vielen auf diese Weise zugänglichen Gemischthalogenkomplexen sind die neuen fluorhaltigen Verbindungen besonders interessant. Für eine Auswahl sind die Reaktionsbedingungen in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Halogenometall(IV)-Komplexe von Ir, Pt und Re reagieren in ähnlicher Weise. Das Verfahren ist nicht auf den wechselseitigen Austausch von F, Cl, Br und I beschränkt, sondern es können auch NO_2^- , CN^- , SCN^- und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ schrittweise in die Hexahalogenokomplexe eingeführt werden.

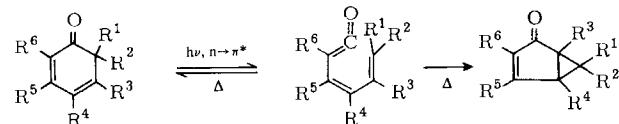
Eingegangen am 20. November 1978 [Z 144b]

- [1] W. P. Weber, G. W. Gokel: Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis. Springer-Verlag, Berlin 1977; E. V. Dehmlow, Angew. Chem. 89, 521 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 493 (1977); G. W. Gokel, W. P. Weber, J. Chem. Educ. 55, 350, 430 (1978).
- [2] A. Jończyk, M. Ludwikow, M. Małosza, Angew. Chem. 90, 58 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 62 (1978).
- [3] W. Preetz, A. K. Shukla, Z. Anorg. Allg. Chem. 433, 140 (1977).
- [4] W. Preetz, H. J. Walter, Z. Anorg. Allg. Chem. 402, 169 (1973); W. Preetz, H. Homborg, ibid. 407, 1 (1974).
- [5] K. R. Dixon, D. W. A. Sharp, G. A. Sharpe, Inorg. Synth. 12, 232 (1970); W. Preetz, H. Kühl, Z. Anorg. Allg. Chem. 425, 97 (1976).
- [6] G. Barka, W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem. 433, 147 (1977); L. Rudzik, W. Preetz, ibid. 443, 118 (1978).

Blitzthermolyse von doppelt ungesättigten Säurehalogeniden zu Phenolen^{**}

Von Eckehard V. Dehmlow und Marion Slopianka^[*]

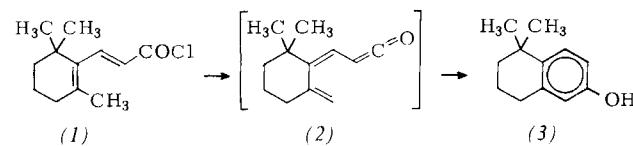
Dienylketene wurden bisher nur als Folgeprodukte der $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung ortho-blockierter Cyclohexadienone bei tiefer Temperatur beobachtet und abgelängt^[1]. In Abwesenheit von starken Nucleophilen tritt beim Erwärmen auf Raumtemperatur Recyclisierung zum Cyclohexadienon und in einigen Fällen auch zum Bicyclo[3.1.0]hexenon ein^[2].



Es interessierte, ob Dienylketene mit $R^1, R^2 = H$ auch aus $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -ungesättigten Säurechloriden zugänglich sind und ob deren Umlagerungen in Phenole schneller als eine etwaige Polymerisation verläuft.

Behandlung doppelt ungesättigter Säurechloride in wasserfreiem Ether mit Triethylamin führte stets zur Verharzung. Schiess et al. zeigten jedoch, daß ungesättigte Ketene mit einer konjugierten und einer nichtkonjugierten Doppelbindung pyrolytisch u.a. aus Acylhalogeniden entstehen^[3].

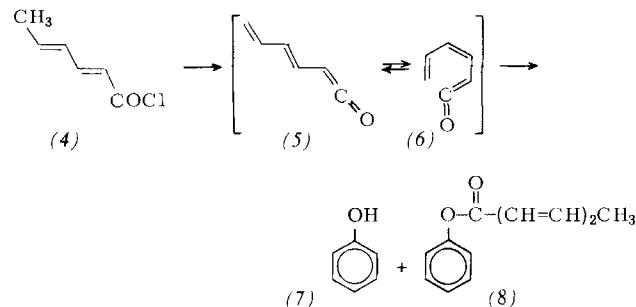
Zur Gewinnung kurzelbiger Dienylketene haben wir nun Blitzthermolysen in der Apparatur nach Seybold^[4, 5] durchgeführt. *trans*-3-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexenyl)propensäurechlorid (1) (ca. 5 mmol) wurde bei $6 \cdot 10^{-5}$ Torr/660°C pyrolysiert. Das Pyrolysat wurde bei -196°C kondensiert und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das vermutete intermedial-



[*] Prof. Dr. E. V. Dehmlow, M. Slopianka
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

re Dienylketen (2) enthält zwei Doppelbindungen in der für den Ringschluß zu (3) geeigneten Anordnung. In der Tat ist (3)^[6] [neben Spuren von Kohlenwasserstoffen und von unzersetztrem (1)] das Hauptprodukt (Ausbeute 53%). Thermolyse von (1) bei Normaldruck ergab hauptsächlich Polymer, daneben ca. 10% (3).

Bei der Pyrolyse von Sorbinsäurechlorid (4) erwartet man als Primärprodukt das *trans*-Dienylketen (5). Nur das Isomer (6) ist jedoch zum Ringschluß befähigt. Unter den oben angegebenen Bedingungen entstehen aus (4) Phenol (7) und Phenylsorbat (8) (Ausbeute 42 bzw. 25%). Damit ist die einfachste Dienylketen-Phenol-Umlagerung verwirklicht.



Bicyclo[3.1.0]hexenone wurden bei der Blitzthermolyse von (1) und (4) nicht beobachtet, obwohl der möglicherweise aus (1) entstehende Bicyclus nicht leicht in (3) übergehen sollte.

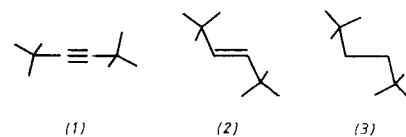
Eingegangen am 8. November 1978 [Z 145]

- [1] Übersichten: G. Quinkert, Angew. Chem. 77, 229 (1965); 84, 1157 (1972); 87, 851 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 211 (1965); 11, 1072 (1972); 14, 790 (1975).
- [2] J. Griffiths, H. Hart, J. Am. Chem. Soc. 90, 3297 (1968).
- [3] P. Schiess, P. Fünfschilling, Helv. Chim. Acta 59, 1745, 1756 (1976); P. Schiess, P. Radimerski, ibid. 57, 2583 (1974); Angew. Chem. 84, 345 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 288 (1972).
- [4] G. Seybold, U. Jersak, Chem. Ber. 110, 1239 (1977); G. Seybold, Angew. Chem. 89, 377 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 365 (1977).
- [5] Hersteller: Otto Fritz GmbH (Normag), D-6238 Hofheim.
- [6] $\text{Fp} = 78^\circ\text{C}$ (aus Petrolether), MS: $M^+ = 176$; IR: OH-Bande.

Gehinderte Rotation an der Dreifachbindung

Von Philippe Koo Tze Mew und Fritz Vögtle^[*]

Während die Rotation um die C—C-Einfachbindung in Ethanen schon durch kleine Substituenten gehindert wird^[1a, b], ist vorauszusehen, daß dafür beim gestreckten Dreifachbindungssystem (1)^[1c] räumlich ausladende Substituenten erforderlich sind. Wir fanden, daß geeignet substituierte Triptycenygruppen eine Rotationsbehinderung außer in Butinen (1) auch in Butenen (2) und Butanen (3) bewirken.



Die DNMR-Spektroskopie am unsubstituierten Ditritycenein-ethin (4a), -ethen (5a)^[2] und -ethan (6a) (siehe Tabelle 1) ergab nur für das Ethansystem bei tieferer Temperatur nachweisbare sterische Wechselwirkungen.

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. P. Koo Tze Mew
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn