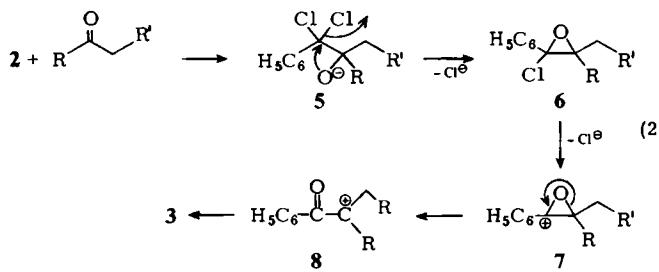


Tabelle 1 (Auszug). Kathodische Addition von Benzotrichlorid an Ketone.

Keton [a]	Produkte [b]	Ausb. [%] [c]
		3 4
2-Butanon	2-Ethyl-1-phenyl-2-propen-1-on (40) (E,Z)-2-Methyl-1-phenyl-2-butene-1-on (60)	(48) (40)
3-Methyl-2-butanon	2-Isopropyl-1-phenyl-2-propen-1-on (70)	
	2,3-Dimethyl-1-phenyl-2-butene-1-on (30)	59 16
3-Pentanon	(E,Z)-2-Ethyl-1-phenyl-2-butene-1-on	65 (34) 23 (59)
Acetophenon	1,2-Diphenyl-2-propen-1-on	58 (28) 29 (56)
Cyclopentanone	1-Cyclopentenyl-phenylketon	64 (38) 22 (58)

[a] 5–10 mmol 1 und 10–20 mmol Keton werden in 50–70 mL Katholyt (0.5 M LiClO₄/Tetrahydrofuran) in geteilter Zelle (Kathode: Hg; Anode: Pt; Diaphragma: G4-Fritte; Anolyt: 0.2 M LiClO₄/Dimethylformamid) bei 0 °C und ~0.8 V (gegen Marple-Elektrode) bis 100% Umsatz elektrolysiert. [b] Charakterisiert durch Elementaranalyse und Spektren; relative Ausbeuten in Klammern. [c] Stromausbeute an isoliertem Produkt mit Natriumhydrid im Elektrolyten, eingeklammerte Zahlen ohne Natriumhydrid; 3 und 4 bilden 70–93% der Produkte.

Folgender Reaktionsweg erscheint plausibel (Gl. 2):



1 wird reduktiv zum Anion 2 gespalten, das sich an das Keton zu 5 addiert. Über 6 und 7 entsteht 8^[5], dessen Deprotonierung zu 3 führt. 4 dürfte durch Protonierung von 2, teilweise durch H⁺-Ionen aus dem Anodenraum, gebildet werden. Einen Hinweis auf 8 als Zwischenprodukt ergeben die Addukte an Norcampher.

Mit Methylvinylketon und Aldehyden endet die Reaktion schon auf der Stufe von 5 oder bei 6 (Tabelle 3).

Tabelle 3 (Auszug). Kathodische Addition von Benzotrichlorid an Methylvinylketon und Aldehyde.

Carbonyl-verbindung [a]	Produkte (Ausb. [%]) [b]	Stromausb. von 4 [%]
Methylvinylketon	1,1-Dichlor-2-methyl-1-phenyl-3-butene-2-ol (12), cis,trans-2-Acetyl-1-chlor-1-phenylcyclopropan (24)	8
Pentanal	1,1-Dichlor-1-phenyl-2-hexanol (24), 1-Benzoyl-1-chlorpentan (23)	9
Isobutyraldehyd	1-Chlor-2-isopropyl-1-phenyloxiran (48) [e]	8

[a] Analog [a] in Tabelle 1. [b] Stromausbeute an isoliertem Produkt. [e] Umlagerung bzw. Umsetzung bei Säulenfiltration zu 1-Benzoyl-1-chlor-2-methylpropan (15%) und 1-Benzoyl-2-methyl-1-propanol (33%).

Eingegangen am 30. Juli 1981 [Z 969]
Angew. Chem. Suppl. 1982, 137

- [1] M. M. Baizer, J. L. Chrema, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1951.
[2] F. Karrenbrock, H. J. Schäfer, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1521; T. Shono, H. Ohmizu, S. Kawakami, S. Nakano, N. Kise, *ibid.* 1981, 871.

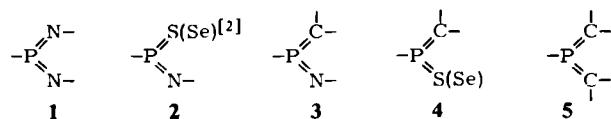
[3] F. Karrenbrock, H. J. Schäfer, I. Langer, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2915; J. M. van Tilborg, C. J. Smit, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 99 (1980) 202.

[5] K. Griesbaum, H. Keul, R. Kibar, B. Pfeffer, M. Spraul, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1858.

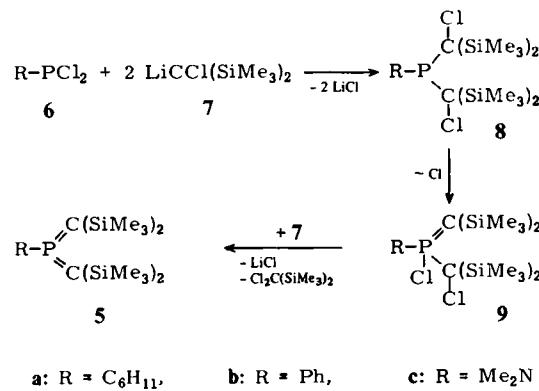
Die ersten Bis(methylen)phosphorane vom Typ R—P=C(SiMe₃)₂ mit trikoordiniertem, pentavalentem Phosphor**

Von Rolf Appel*, Johannes Peters und Axel Westerhaus
Professor Heinrich Puff zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Suche nach ungewöhnlichen Koordinationszahlen und neuartigen Bindungszuständen des Phosphoratoms wurden stabile Phosphaalkine^[1], Phosphaalkene^[1] und dreifach koordinierte Phosphorane vom Typ 1–4^[2] ge-

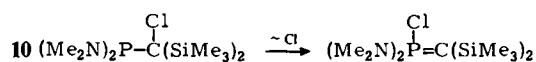


funden. Versuche, den noch fehlenden Strukturtyp 5 durch oxidative Addition von Diazoalkanen an Methylenephosphane aufzubauen, führten bisher lediglich zum isomeren (PC₂)-Phosphiran-Dreiring^[3].



Schema 1.

Wir konnten nun erstmals die Verbindungen 5a–5c durch Umsetzung des lithiierten Chlorbis(silyl)methans 7 mit den Dichlorphosphanen 6a–6c synthetisieren. Vermutlich verläuft die Reaktion nach Schema 1. Die überraschende 1,2(C→P)-Chlorverschiebung 8→9 konnte auch am Modell 10 – aus (Me₂N)₂PCl und 7 hergestellt – beobachtet werden^[4a].



Die Bis-ylide 5a–5c lassen sich durch Vakuumdestillation reinigen. Die so erhaltenen rötlichen Öle bilden langsam hellgelbe Kristalle. Ihre Konstitution ist durch kor-

[*] Prof. Dr. R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] 7. Mitteilung über niederoordinative Phosphor-Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt. – 6. Mitteilung: R. Appel, U. Kündgen, *Angew. Chem.*, im Druck.

rekte Elementaranalysen, Molekulargewichtsbestimmungen, NMR-Spektren^[5] und für das im Kristall chirale **5c** zusätzlich durch eine Röntgen-Strukturanalyse^[4b] gesichert.

Die Entstehung und die erstaunliche Stabilität der neuartigen Bis-ylide **5** führen wir auf die Kombination der kinetisch kontrollierten Chlorotropie mit der 1,2-Dechlorierung bzw. die Tetrasilylierung der beiden carbanionoiden Zentren zurück.

Arbeitsvorschrift

Zu einem auf -110°C gekühlten Gemisch aus 200 mL Tetrahydrofuran (THF), 20 mL Diethylether, 20 mL *n*-Pentan und 20 g (87 mmol) Dichlor-bis(trimethylsilyl)methan werden langsam 56.6 mL einer käuflichen 1.6 M *n*BuLi-Lösung in Hexan (87 mmol) getropft. Nach 3 h Rühren gibt man langsam eine Lösung von 29 mmol **6** in 20 mL THF zu. Nach Erwärmen unter Rühren auf Raumtemperatur (ca. 12 h) werden die leichtflüchtigen Anteile im Vakuum abgezogen. Man nimmt den Rückstand in wenig *n*-Pentan auf, filtriert und fraktioniert durch Destillation bei 0.001 Torr [**5a**: 131°C , **5b**: 136°C , **5c**: 118°C]; Ausbeute 65–70%.

Eingegangen am 18. August 1981 [Z 968]

- [1] Übersicht: R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731, zit. Lit.
- [2] a) E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* 23 (1975) 395; b) O. J. Scherer, N. Kuhn, *Angew. Chem.* 86 (1974) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 811; *J. Organomet. Chem.* 78 (1974) C 17; c) E. Niecke, D. A. Wildbredt, *Angew. Chem.* 90 (1978) 209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 199; d) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 72.
- [3] E. Niecke, W. Schoeller, D.-A. Wildbredt, *Angew. Chem.* 93 (1981) 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 131.
- [4] a) R. Appel, M. Huppertz, A. Westerhaus, noch unveröffentlicht; b) R. Appel, M. Halstenberg, noch unveröffentlicht.
- [5] Ausgewählte NMR-Parameter (δ -Werte, $J(\text{P}=\text{C})$, in CDCl_3): $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (H_3PO_4 , ext.); **5a**: +198, **5b**: +174, **5c**: +167; $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR (TMS int.); **5a**: +81.6 (d, $J=38.2$ Hz), **5b**: +80.2 (d, $J=46.8$ Hz), **5c**: +55.6 (d, $J=71.3$ Hz).

Ein Ethylen(hydrido)wolfram-Komplex durch photoinduzierte β -Eliminierung**

Von Helmut Guido Alt* und Manfred Erwin Eichner

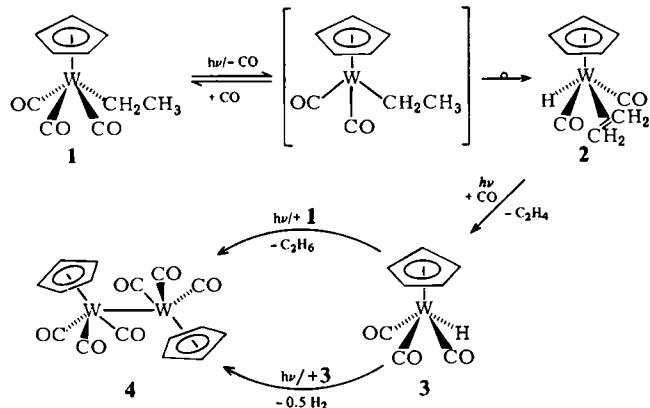
Für Alkylübergangsmetall-Komplexe mit mehr als einem C-Atom im Alkylliganden wird die β -Eliminierung als typische „Zersetzung“-Reaktion angenommen. Solche Desalkylierungen sind für viele thermische Zersetzung^[1] plausibel gemacht und für einige photoinduzierte Umsetzungen^[2] vermutet worden. Auf reversibler Desalkylierung beruhen bedeutende technische Prozesse mit Olefinen, z. B. homogen katalysierte Hydroformylierung, Hydrierung oder Isomerisierung.

Es gelang uns nun, bei der Photolyse des thermisch sehr beständigen Ethylkomplexes **1** in Lösung die Zwischenverbindungen **2** und **3** zu isolieren, die für eine β -Eliminierung charakteristisch sind.

Geschwindigkeitsbestimmend ist die reversible CO-Abspaltung aus **1**: Einleiten von CO verlangsamt die Photolyse drastisch; Phosphan oder Phosphit bilden Substitutionsprodukte $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{L})\text{Et}$ ^[3]. Wird das abgespaltene CO durch Gase (Ar, N_2 , H_2) kontinuierlich entfernt, steigt der Anteil an **2**; die höchste Ausbeute (6%) wurde beim Einleiten von Ethylen erzielt.

[*] Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt, M. E. Eichner
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

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



Der Ethylen(hydrido)-Komplex **2** (Zers. 70°C) wurde spektroskopisch charakterisiert [IR (Pantan): $\nu(\text{CO}) = 1978$ s, 1903 vs cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 5.43$ (s, 5), 2.00 (s, br, 4), –5.71 (s, br, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 90.6$ (C_5H_5), 217.8 (CO), 21.1 (C_2H_4); MS: m/z 334 (M^+) bezogen auf ^{184}W]. Der Ethylenligand zeigt – ähnlich wie in $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CH}_3$ und dessen Indenyl-Analogon^[4] – intramolekulare Beweglichkeit.

Daß bei der Reaktion **1**–**2** ausschließlich H_p wandert, ließ sich durch Photolyse von $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{CD}_2\text{CH}_3$ nachweisen: Beim Aufarbeiten konnte nur **3**, aber kein $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{D}$ entdeckt werden. Die Bildung von Ethan bei der Photolyse von **1** wird durch photoinduzierte Reaktion von **3** mit **1** erklärt. – Beim photolytischen Abbau von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Et}$ in Lösung konnte das Analogon von **2** nicht isoliert, aber IR-spektroskopisch [$\nu(\text{CO}) = 1985$ s, 1901 vs] beobachtet werden.

Arbeitsvorschrift

2 (alle Arbeiten unter Ar mit wasserfreien Lösungsmitteln): 1300 mg (3.6 mmol) **1** in 250 mL Pentan wurden bei -20°C mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Hanovia L 450 W) 10 min bestrahlt, während Ethylen eingeleitet wurde. Das Filtrat der Suspension wurde auf eine Fritte gegeben, die 5 cm hoch mit Silicagel beschichtet war. Mit Pentan ließen sich bei -10°C **1** und **2** eluieren. Fraktionierende Kristallisation bei -78°C ergab **2** als braune Kristalle (75 mg \cong 6%).

Eingegangen am 10. Juni 1981 [Z 966]
Angew. Chem. Suppl. 1982, 121

- [1] a) P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Chem. Rev.* 76 (1976) 219; b) R. R. Schrock, G. W. Parshall, *ibid.* 76 (1976) 243; c) M. H. Chisholm, D. A. Haitko, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6262.
- [2] a) D. G. Kalina, T. J. Marks, W. A. Wachter, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3877; b) H. G. Alt, M. Herberhold, M. D. Rausch, B. H. Edwards, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1070; c) R. J. Kazlauskas, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1727.
- [3] H. G. Alt, M. E. Eichner, *J. Organomet. Chem.* 212 (1981) 397.
- [4] a) H. G. Alt, J. A. Schwärze, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* 155 (1978) C65; b) C. G. Kreiter, K. Nist, H. G. Alt, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1845.

Synthese von linearen und verzweigten Cellotetraosen**

Von Richard R. Schmidt* und Josef Michel

Für den Aufbau von Oligosacchariden sind allgemein anwendbare, effiziente Synthesen von 1,2-trans- β -Glycopy-

[*] Prof. Dr. R. R. Schmidt, J. Michel
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

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