

Tabelle 1. 400 MHz-¹H-NMR-Daten (δ -Werte) von 4 und 5 als PF₆-Salze in [D₆]Dimethylsulfoxid bei 25 °C. Die Pyridiniumprotonen erscheinen als Doublets ($J = 6.5$ Hz); geminale Kopplung der Benzylprotonen: $J = 15$ Hz.

Verbindung	H ^α	H ^{α'}	H ^β	H ^{β'}	H ^γ	H ^δ	Phenylen
syn- <i>o,o</i> -4	9.43		8.27	8.52	7.97	6.49 (d)	
anti- <i>o,o</i> -4	9.33		8.33	8.40	8.21	6.47 (d)	
<i>o,m</i> -4		<i>o</i> : 8.90 <i>m</i> : 9.26		<i>o</i> : 8.36 <i>m</i> : 8.57		<i>o</i> : 6.52 (d; H ^γ), 6.09 (d; H ^δ), <i>m</i> : 6.06 (s)	<i>o</i> : 8.09 (mc), 7.95 (mc), <i>m</i> : 7.71 (mc), 6.26 (s)
<i>m,m</i> -4	9.37			8.51		6.05 (s)	7.86 (d), 7.62 (t), 7.31 (s) (2:1:1)
5	9.50			8.76		6.01 (s)	7.62 (s)

4 über *o,m*-4 nach *m,m*-4. Die Abstände der Bipyridiniumgruppen wachsen dabei von 290 pm über 290 pm/510 pm auf 510 pm^[3].

o,o-4: Rotation (R) und Flippen (F) sind eingefroren. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt zwei Sätze von Signalen für syn-*o,o*-4 und anti-*o,o*-4 (2.5:1). Die Zuordnung entspricht der Erwartung, daß sich die para- und diatropen Effekte der beiden Phenylenbrücken in syn-4 verstärken, nicht aber in anti-4. Im Vergleich zu 5 (H^α, $\delta = 9.50$) macht sich vor allem die starke Hochfeldverschiebung der Signale von H^α, welches gegen die Fläche des *o*-Phenylenrings zeigt, bemerkbar [$\delta = 8.27$ (syn-*o,o*-4), 8.33 (anti-*o,o*-4)], so daß der Unterschied zwischen den chemischen Verschiebungen von H^α und H^{α'} in syn-*o,o*-4 auf 1.16 ppm steigt. Umgekehrt verschiebt der Ringstrom der rotationsgehemmten Pyridiniumgruppen das benzylische H^γ-Signal im Vergleich zum Modell 5 um ≈ 0.5 ppm nach tiefem Feld, während sich das über der Moleküllängsachse liegende und nach außen zeigende Proton H^δ „normal“ verhält. Dieser Zuordnung entspricht, daß H^δ in syn- und anti-*o,o*-4 die gleiche chemische Verschiebung zeigt, während sich die H^γ-Signale um 0.02 ppm unterscheiden.

o,m-4: Schon die einseitige Ringaufweitung um 220 pm genügt, um die Rotation aller vier Pyridiniumringe freizugeben. Die 2 × 2 Doublets (H^α, H^β) sind durch die unterschiedlichen Brückenglieder bestimmt. Dagegen wird das Flippen der Phenylenbrücken nur auf der *m*-Seite möglich.

m,m-4: Durch Einführung der zweiten *m*-Phenylenbrücke ist das Molekül bezüglich (R) und (F) vollständig beweglich geworden, so daß die Signale weitgehend denen der offenkettigen Modelle entsprechen. Eine die Ringstruktur bestätigende Abweichung zeigt die Hochfeldverschiebung der beiden isolierten *m*-Phenylenprotonen: Dessen Signal wird in *m,m*-4 nach $\delta = 7.31$ verschoben [*m*-3: $\delta = 7.55$]; im etwas engeren *o,m*-4 taucht das Signal des entsprechenden Protons bei $\delta = 6.26$ auf.

Temperatureffekte: Im 90 MHz-¹H-NMR-Spektrum kohäresieren die Pyridiniumsignale von *o,o*-4 bei 50 °C (CF₃CO₂D) ($\Delta G^+ \approx 65$ kJ/mol). In *o,m*-4 verlangsamt sich bei -40 °C (CD₃CN) die Rotation der Pyridiniumringe, die der *o*-Brücke benachbart sind (breite H^α- und H^β-Signale). Bei +70 °C beschleunigt sich das Flippen der *o*-Brücke (sehr breite H^γ- und H^δ-Signale). Nach Molekülmodellen nach *Stuart-Briegleb* und nach *Dreiding* sollte *o,o*-4 viel höhere Rotationsbarrieren haben.

Die Ringsysteme sind zusätzlich als mehrstufige Redoxsysteme (mögliche π -merisierung der zweifachen Radikal-Kationen^[4]) und als Wirtmoleküle für Einschlußverbindungen interessant. Verwandte Phane mit anderen Ringgliedern werden zur Zeit nach dem gleichen Prinzip synthetisiert.

Eingegangen am 21. Februar 1983 [Z 280]

[1] Korrekte Elementaranalysen liegen für alle Verbindungen vor.

[2] Fast-Atom-Bombardment-MS. Wir danken der Firma Finnigan-MAT für die Messungen.

[3] Abstände der benzylischen C-Atome, gemessen am Dreiding-Modell.

[4] Zum Begriff „ π -merisierung“ vgl. E. M. Kosower in W. A. Pryor: *Free Radicals in Biology*, Vol. II, Academic Press, New York 1976, S. 1.

Reaktionen an der Gegenelektrode bei Elektroreduktionen unter aprotischen Bedingungen in ungeteilten Zellen

Von Rainer Engels*, Cornelis J. Smit und Wim J. M. van Tilborg

Kathodische Synthesen in aprotischen Medien werden üblicherweise in geteilten Zellen durchgeführt, um eine anodische Reoxidation der (primären) Reduktionsprodukte zu verhindern. Derartige Synthesen sind jedoch wegen der aufwendigen Zellkonstruktionen, des hohen Ohmschen Widerstands und besonders der kurzen Lebensdauer der Ionen austauschermembranen meistens auf den Laboratoriumsmaßstab beschränkt^[1]. Wir berichten nun über eine weitgehend allgemein anwendbare Lösung dieses Problems.

Tabelle 1 (Auszug). Reaktionen an der Gegenelektrode bei Elektroreduktionen in ungeteilten Zellen.

Nr.	Leitsalz/Substrat	Fußpotential [a] (V vs. SCE)	(primäre) Oxidationsprodukte
1	Bis(tetraethylammonium)-oxalat (DTEAOx) [b]	+0.2	CO ₂
5	Tetraethylammonium-formiat (TEAForm) [b]	+0.7	CO ₂ + H ⁺

[a] 0.1 M in Acetonitril, Platinanode. [b] Hergestellt durch Neutralisation von Tetraethylammoniumhydroxid mit der entsprechenden Säure.

Die anodischen Oxidationen der in Tabelle 1 aufgeführten Oxal-^[3] und Ameisensäuresalze verlaufen fast unabhängig vom Anodenmaterial bei relativ niedrigen Potentialen. Sie eignen sich daher gut zur Begrenzung des Gegen-

[*] Dr. R. Engels [+], Ing. C. J. Smit [+], Dr. W. J. M. van Tilborg [+]
Koninklijke/Shell-Laboratorium
Amsterdam (Shell Research B.V.) (Niederlande)

[+] Neue Adresse: Billiton Research B.V.
P.O. Box 38, NL-6800 LH Arnhem (Niederlande)

elektrodenpotentials bei Reduktionen, so daß ein Abbau der Produkte an der Kathode verhindert wird. Das anodisch gebildete Kohlendioxid kann vorteilhaft für reduktive Carboxylierungen benutzt werden, doch ist die Anwendbarkeit der Reaktionen an der Gegenelektrode nicht darauf beschränkt (siehe Tabelle 2/3).

Tabelle 2/3 (Auszug). Elektroreduktionen in ungeteilten Zellen [a].

Ausgangsverbindung	Produkte [b]	Stromausbeute [%]		
		DTEAOx Rk. 1 [c]	TEAForm Rk. 5 [c]	geteilte Zelle
Dimethylmaleat	Trimethyl-1,1,2-ethan-tricarboxylat 1	5	59	
	Tetramethyl-1,1,2,2-ethan-tetracarboxylat 2	24	—	
	Tetramethyl-1,2,3,4-butan-tetracarboxylat 3	—	20	
	Pentamethyl-1,1,2,3,4-butan-pentacarboxylat 4	12	—	
	Hexamethyl-1,1,2,3,4,4-butan-hexacarboxylat 5	45	—	46 [5]
	(R,S)-Methyl- α -phenyl-N-phenylglycinat 13	79	60 [7]	
	Methyl- α -phenyllactat 14	58		
	2,3-Diphenyl-2,3-butandiol 15	21 [g]		
	Methyl-2-methyl-pentancarboxylat 18	95		
	1,10-Ditosyl-1,10-diaza[18]-kron-6 [h, i]	1,10-Diaza[18]-kron-6 21	85 [k]	80 [k]
(\pm)-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan [h]	cis/trans-Stilben 22 [l]	86	85 [10]	

[a] Bedingungen: Becherglas, Platinanode, Bleikathode, 0,2–0,4 M Ausgangsverbindung und DTEAOx (0,23 M) oder TEAForm (0,46 M) in wasserfreiem Acetonitril unter Durchleiten von Kohlendioxid, Raumtemperatur. [b] Isoliert nach Veresterung mit Methyljodid. [c] Reaktion an der Gegenelektrode siehe Tabelle 1. [g] Reduktion in Methanol an einer Quecksilberkathode ohne zusätzliches Kohlendioxid ergibt 15 in 61% Stromausbeute (94% Materialausbeute). [h] Ohne zusätzliches Kohlendioxid. [i] In *N,N*-Dimethylformamid an einer Quecksilberkathode. [k] Materialausbeute, isoliert. [l] cis/trans = 38/62.

Wie Tabelle 2/3 zeigt, wird die Selektivität der Kathodenreaktion entscheidend durch die Art der Reaktion an der Gegenelektrode beeinflußt. So liefert die reduktive Elektrocarboxylierung von Dimethylmaleat^[5] in Gegenwart von DTEAOx ein Gemisch der mono- und dicarboxylierten Monomere (1, 2) und Dimere (4, 5), nicht aber das Hydrodimer 3. Mit TEAForm, bei dessen anodischer Oxidation auch Protonen gebildet werden, entsteht dagegen 1 als Hauptprodukt neben 3. Bei der Elektrocarboxylierung von Acetophenon wird der carboxylierte Alkohol 14 in mäßiger Ausbeute neben dem Pinakol 15 gebildet. Reduziert man dagegen Acetophenon in Gegenwart von DTEAOx ohne zusätzliches Kohlendioxid unter für die Pinakolisierung günstigen Bedingungen^[11], so entsteht nur 15. Hervorgehoben sei noch die Abspaltung der Tosylgruppen aus 1,10-Ditosyl-1,10-diaza[18]kron-6.

Wie diese Beispiele zeigen, ermöglichen es die Oxidationen der Oxal- und Ameisensäuresalze, eine Vielzahl von kathodischen Elektrosynthesen unter wasserfreien Bedingungen in ungeteilten Zellen durchzuführen – eine Voraus-

setzung für die Übertragung der Reaktionen in den technischen Maßstab.

Eingegangen am 10. Mai 1982,
in veränderter Fassung am 18. April 1983 [Z 37]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 691–702

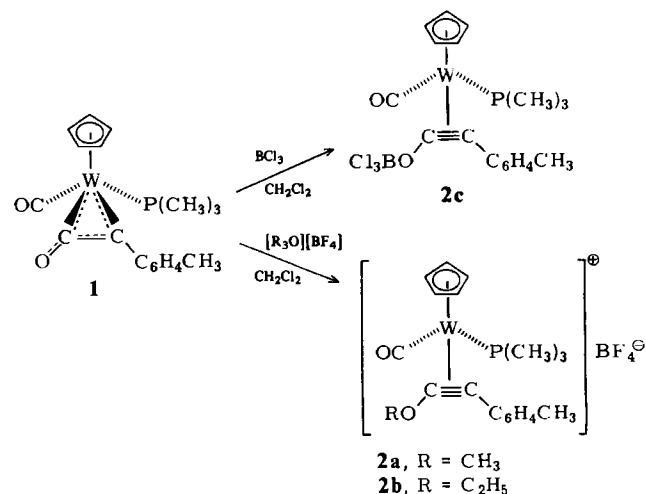
- [1] F. Beck: *Elektroorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1974, S. 110.
[3] Savéant et al. nutzten die Oxidation von DTEAOx an der Gegenelektrode in einer geteilten Zelle, ohne die Vorteile zu erkennen, über die hier berichtet wird: J. C. Gressin, D. Michelet, L. Nadjo, J. M. Savéant, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 545.
[5] D. A. Tyssee, M. M. Baizer, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2819.
[7] N. L. Weinberg, A. K. Hoffmann, T. B. Reddy, *Tetrahedron Lett.* 1971, 2271.
[10] H. Lund, E. Hobolt, *Acta Chem. Scand. B* 30 (1976) 895.
[11] W. J. M. van Tilborg, C. J. Smit, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 98 (1979) 532.

Keten-Alkin-Umwandlung mit Lewis-Säuren**

Von *Fritz R. Kreißl*, Werner Sieber und Mathias Wolfgruber*

Schonende Carboxylierung von Carbinkomplexen führt unter CC-Verknüpfung zu η^1 - und η^2 -Ketenylverbindungen^[2]. Letztere setzen sich mit Lewis-Basen wie Phosphananen, Kohlenmonoxid oder Isocyaniden zu η^1 -Ketenylverbindungen um. Mit Halogenphosphananen bzw. -arsanen reagieren sie zu Phosphanyl- und Arsanylketenkomplexen^[6], wobei ein Zwischenprodukt mit CPW-Ringsystem isoliert werden konnte. Unter höherem CO-Druck werden die η^2 -Ketenyl- über die Stufe der η^1 -Ketenylverbindungen durch Desoxygenierung zu σ -gebundenen Alkinderivaten umgewandelt^[8].

π -gebundene Alkinkomplexe entstehen hingegen bei der Reaktion der η^2 -Ketenylverbindungen mit Lewis-Säuren: So addieren sich Alkylkationen sowie Bortrichlorid bei Trockeneistemperatur am Keten-Sauerstoffatom von 1 unter gleichzeitiger Umwandlung des η^2 -Ketenyl- in einen η^2 -Alkinliganden. Vergleichbare Alkinkomplexe wurden kürzlich bei der Umsetzung von $\text{Cl}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_4\text{WCH}$ mit CO in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid erhalten^[9].



[*] Priv.-Doz. Dr. F. R. Kreißl, W. Sieber, M. Wolfgruber
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Übergangsmetall-Keten-Verbindungen, 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Für NMR-Messungen danken wir Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt (Universität Bayreuth). – 12. Mitteilung: W. Sieber, M. Wolfgruber, D. Neugebauer, O. Obama, F. R. Kreißl, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 67.