

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- $\alpha$ -phenyl-N-phenylglycinat 13	79		60 [7]
	Methyl- $\alpha$ -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]-krone-6 [h, i]	1,10-Diaza[18]-krone-6 21	85 [k]	80 [k]
( $\pm$ )-1,2-Dibromo-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<sup>[5]</sup> 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<sup>[11]</sup>, so entsteht nur 15. Hervorgehoben sei noch die Abspaltung der Tosylgruppen aus 1,10-Ditosyl-1,10-diaza[18]krone-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*

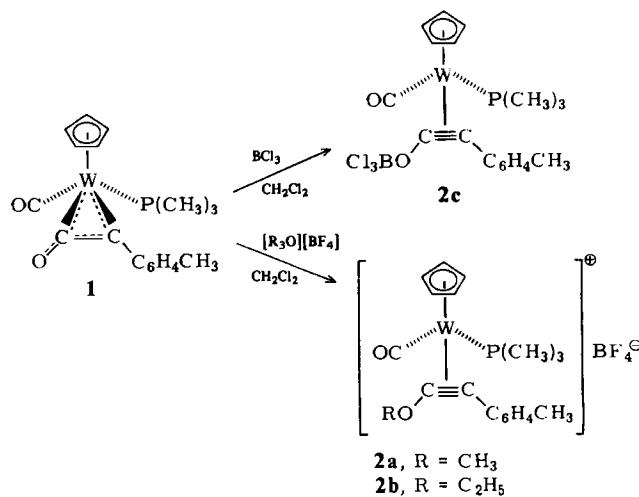
- [1] F. Beck: *Elektroorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1974, S. 110.
- [3] Savéant et al. nutzten die Oxidation von DTEAOx an der Gegenelektrode in einer geteilten Zelle, ohne die Vorteile zu erkennen, über die hier berichtet wird: J. C. Gressin, D. Michelet, L. Nadjo, J. M. Savéant, *Nouv. 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 Carbonylierung von Carbinkomplexen führt unter CC-Verknüpfung zu  $\eta^1$ - und  $\eta^2$ -Ketenylverbindungen<sup>[2]</sup>. Letztere setzen sich mit Lewis-Basen wie Phosphananen, Kohlenmonoxid oder Isocyaniden zu  $\eta^1$ -Ketenylverbindungen um. Mit Halogenphosphanen bzw. -arsanen reagieren sie zu Phosphanyl- und Arsanylketenkomplexen<sup>[6]</sup>, wobei ein Zwischenprodukt mit CPW-Ringsystem isoliert werden konnte. Unter höherem CO-Druck werden die  $\eta^2$ -Ketenyl- über die Stufe der  $\eta^1$ -Ketenylverbindungen durch Desoxygenierung zu  $\sigma$ -gebundenen Alkinderivaten umgewandelt<sup>[8]</sup>.

$\pi$ -gebundene Alkinkomplexe entstehen hingegen bei der Reaktion der  $\eta^2$ -Ketenylverbindungen mit Lewis-Säuren: So addieren sich Alkylkationen sowie Bortrichlorid bei Trockeneistemperatur am Keten-Sauerstoffatom von 1 unter gleichzeitiger Umwandlung des  $\eta^2$ -Ketenyl- in einen  $\eta^2$ -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<sup>[9]</sup>.



[\*] 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. Orama, F. R. Kreißl, Z. Naturforsch. B 38 (1983) 67.

Die Produkte **2a**, **2b** bzw. **2c** lassen sich als orange bzw. beige, diamagnetische, in Dichlormethan lösliche, salzartige bzw. molekulare Feststoffe isolieren, deren Zusammensetzung und Struktur durch Elementaranalyse, Massen-, IR- und NMR-Spektren gesichert ist. Das vCO-Lösungsspektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) weist jeweils eine sehr intensive Bande bei 1975, 1976 bzw. 1970  $\text{cm}^{-1}$  auf. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der neuen Acetylenkomplexe findet man die zu erwartende Anzahl von Signalen mit korrekten Intensitätsverhältnissen. Das  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ -Werte rel.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 \approx 54.2$ ) von **2b** enthält 12 Signale: W-CO 223.4 [ $J(\text{WC}) = 135.0$ ,  $J(\text{PC}) = 6.8$  Hz]; C=CO 228.8 [ $J(\text{WC}) = 66.7$ ,  $J(\text{PC}) = 6.0$  Hz]; C≡CO 193.7 [ $J(\text{WC}) = 32.5$ ;  $J(\text{PC}) = 6.0$  Hz],  $\text{C}_6\text{H}_4$  141.6, 133.4, 130.0, 129.4;  $\text{C}_5\text{H}_5$  93.6;  $\text{OCH}_2$  72.3; P( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub> 21.8 [ $J(\text{PC}) = 37.6$  Hz];  $\text{CH}_3$  21.5;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  15.1. Die starke Entschirmung der Alkin-C-Atome in **2** spricht für einen  $4\pi$ -Elektronenliganden<sup>[12]</sup>, während die relativ großen W-C-Kopplungskonstanten auf hohe  $\sigma$ -Bindungsanteile<sup>[13]</sup> zwischen dem zentralen Metallatom und beiden Kohlenstoffatomen hindeuten; als zweite Grenzformel zur Beschreibung der Komplexe ist daher ein Metallacyclopropensystem nicht auszuschließen. Das  $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ -Werte rel.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.) zeigt für **2a**–**2c** ein von Wolframsatelliten begleitetes Singulett: – 17.2 [ $J(\text{WP}) = 394.3$  Hz], – 17.3 [394.3] bzw. – 16.0 [399.8]. Im Massenspektrum (FD) erscheint für **2a** und **2b** das Signal des Kations bei  $m/z$  499 bzw. 513 sowie zusätzlich ein in seiner relativen Intensität von der Temperatur des Emitterfadens stark abhängiges Signal bei  $m/z$  547 bzw. 561, das dem Kation nach CO/P( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>-Austausch entspricht.

Eingegangen am 17. Februar,  
in veränderter Fassung am 11. April 1983 [Z 279]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1983*, 631–638

- [2] F. R. Kreißl, W. Uedelhoven, K. Eberl, *Angew. Chem.* 90 (1978) 908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 859.
- [6] F. R. Kreißl, M. Wolfgruber, W. Sieber, H. G. Alt, *Angew. Chem.* 95 (1983) 159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 149; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 148.
- [8] F. R. Kreißl, K. Eberl, W. Uedelhoven, *Angew. Chem.* 90 (1978) 908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 860.
- [9] M. R. Churchill, H. J. Wasserman, S. J. Holmes, R. R. Schrock, *Organometallics* 1 (1982) 766.
- [12] Vgl. J. L. Templeton, B. C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3288.
- [15] Vgl. C. G. Kreiter, K. Nist, H. G. Alt, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1845.

## Luftoxidation von Benzol in Gegenwart elektrochemisch erzeugter $\text{Cu}^{+}$ -Ionen

Von Tatsuyuki Kinoshita, Junji Harada, Sotaro Ito und Kazuo Sasaki\*

Die Oxidation von Arenen mit *Fentons Reagens* stieß im vergangenen Jahrzehnt auf reges Interesse<sup>[1,2,4–6]</sup>. Walling et al.<sup>[2]</sup> und Steckhan et al.<sup>[4]</sup> berichteten, daß Phenol kontinuierlich hergestellt werden kann, wenn  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen elektrochemisch regeneriert werden. Zwar wurde in allen Untersuchungen gefunden, daß  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen die Effektivität von *Fentons Reagens* verbessern, doch wurde ihre Rolle nicht näher studiert. Kürzlich zeigten wir<sup>[8]</sup>, daß Benzol mit  $\text{O}_2$  und  $\text{Cu}^{+}$ -Ionen sehr leicht oxidiert wird;  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist dabei nicht notwendig. Wir berichten hier darüber, daß diese Oxidation kontinuierlich durchführbar ist, wenn die kata-

[\*] Prof. Dr. K. Sasaki, T. Kinoshita, J. Harada, Prof. Dr. S. Ito  
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering  
Hiroshima University  
Higashi-Hiroshima-shi 724 (Japan)

lytisch aktiven  $\text{Cu}^{+}$ -Ionen elektrochemisch regeneriert werden.

Als Reaktionsgefäß diente eine geteilte H-förmige Elektrolysezelle mit einer Sinterglasmembran; ein Graphitstab (Oberfläche 9.3  $\text{cm}^2$ ) wurde als Kathode (Arbeitselektrode) verwendet.  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen ( $\text{CuSO}_4$ ) wurden selektiv bei einem kontrollierten Potential von 0.1 V (vs. SCE) zu  $\text{Cu}^{+}$ -Ionen reduziert; um diese zu stabilisieren, wurde als Solvens ein 9:1-Gemisch (v:v) aus 0.1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Acetonitril benutzt. Zum Katholyt (16 mL) wurde 1 mL Benzol gegeben, und in die Lösung wurde Luft geleitet. In Abhängigkeit von der  $\text{CuSO}_4$ -Konzentration floß ein Strom von 30–100 mA. Die Produkte wurden durch HPLC analysiert.

Als Hauptprodukt entstand Phenol, daneben wurden auch Hydrochinon und Brenzcatechin sowie einige nicht identifizierte Produkte gebildet; Biphenyl konnte nicht nachgewiesen werden. Das Verhältnis Phenol:Hydrochinon hängt von der  $\text{CuSO}_4$ -Konzentration ab (Tabelle 1); die Stromausbeute (mol Produkte pro F) betrug bei 10 mmol/L  $\text{CuSO}_4$  10% und bei 100 mmol/L  $\text{CuSO}_4$  6–7%.

Tabelle 1. Ausbeute an Phenol und Hydrochinon (HQ) sowie Stromausbeute (in Klammern) in Abhängigkeit von der  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration und der Luft-einleitungsgeschwindigkeit.

$\text{Cu}^{2+}$ [mmol/L]	Luft [mL/min]	Phenol [mmol/L]	HQ [mmol/L]
10	7	5.13 (9.9)	2.05 (4.0)
20	7	5.07 (9.8)	2.11 (4.1)
50	7	4.82 (9.3)	1.03 (2.0)
50	21	4.52 (8.7)	1.36 (2.6)
100	7	4.57 (8.8)	0.66 (1.3)
100	21	2.34 (4.5)	0.38 (0.7)
200	7	3.19 (6.1)	0.21 (0.4)
500	7	0.68 (1.3)	0
500	21	0.90 (1.7)	0

Der Reaktionsverlauf ist stark pH-abhängig, so daß der pH-Wert während der Reaktion kontrolliert werden muß. Die Umsetzung gelingt noch besser, wenn die Sinterglas-membran durch eine Kationenaustauschermembran ersetzt und wenn als Gegenelektrode eine Wasserstoffelektrode verwendet wird. Bei einer Stromausbeute von konstant 8% kann dann mit 500 mAh elektrolysiert werden.

Eingegangen am 30. Dezember 1982,  
in veränderter Fassung am 5. April 1983 [Z 237]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1983*, 599–608

- [1] C. Walling, R. A. Johnson, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 125.
- [2] C. Walling, R. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 363.
- [4] J. Wellmann, E. Steckhan, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3561.
- [5] T. Matsue, M. Fujihira, T. Osa, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 2565.
- [6] M. Fujihira, Y. Sato, T. Osa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 665.
- [8] K. Sasaki, S. Ito, Y. Saeki, T. Kinoshita, T. Yamasaki, J. Harada, *Chem. Lett.* 1983, 37.

## Addition von Alkanthiolen an Diketen – eine Richtigstellung

Von John G. Dingwall\* und Brian Tuck

Hertenstein<sup>[1]</sup> hat kürzlich mitgeteilt, daß die säurekatalysierte Addition von Alkanthiolen an Diketen  $\beta$ -Lactone **1** ergibt – im Gegensatz zur bekannten Bildung des Crotonsäurederivats **2a** bei der säurekatalysierten Addition von

[\*] Dr. J. G. Dingwall, Dr. B. Tuck  
Central Research Laboratories, Ciba-Geigy (UK) Ltd.  
Tenax Road, Trafford Park, Manchester M17 1WT (England)