

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 ν CO-Lösungsspektrum (CH_2Cl_2) weist jeweils eine sehr intensive Bande bei 1975, 1976 bzw. 1970 cm^{-1} auf. Im ^1H -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 (CD_2Cl_2 , δ -Werte rel. $\text{CD}_2\text{Cl}_2 \cong 54.2$) von **2b** enthält 12 Signale: $\text{W}-\text{CO}$ 223.4 [$J(\text{WC}) = 135.0$, $J(\text{PC}) = 6.8$ Hz]; $\text{C} \equiv \text{CO}$ 228.8 [$J(\text{WC}) = 66.7$, $J(\text{PC}) = 6.0$ Hz]; $\text{C} \equiv \text{CO}$ 193.7 [$J(\text{WC}) = 32.5$, $J(\text{PC}) = 6.0$ Hz]; C_6H_4 141.6, 133.4, 130.0, 129.4; C_5H_5 93.6; OCH_2 72.3; $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ 21.8 [$J(\text{PC}) = 37.6$ Hz]; CH_3 21.5; CH_2CH_3 15.1. Die starke Abschirmung der Alkin-C-Atome in **2** spricht für einen 4π -Elektronenliganden^[12], während die relativ großen W-C-Kopplungskonstanten auf hohe σ -Bindungsanteile^[15] 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 (CD_2Cl_2 , δ -Werte rel. H_3PO_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 $\text{CO}/\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -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 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^[1,2,4–6]. Walling et al.^[2] und Steckhan et al.^[4] berichteten, daß Phenol kontinuierlich hergestellt werden kann, wenn Fe^{2+} -Ionen elektrochemisch regeneriert werden. Zwar wurde in allen Untersuchungen gefunden, daß Cu^{2+} -Ionen die Effektivität von *Fentons* Reagens verbessern, doch wurde ihre Rolle nicht näher studiert. Kürzlich zeigten wir^[8], daß Benzol mit O_2 und Cu^+ -Ionen sehr leicht oxidiert wird; H_2O_2 ist dabei nicht notwendig. Wir berichten hier darüber, daß diese Oxidation kontinuierlich durchführbar ist, wenn die katalytisch aktiven Cu^+ -Ionen elektrochemisch regeneriert werden.

* 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 Cu^+ -Ionen elektrochemisch regeneriert werden.

Als Reaktionsgefäß diente eine geteilte H-förmige Elektrolysezelle mit einer Sinterglasmembran; ein Graphitstab (Oberfläche 9.3 cm^2) wurde als Kathode (Arbeitselektrode) verwendet. Cu^{2+} -Ionen (CuSO_4) wurden selektiv bei einem kontrollierten Potential von 0.1 V (vs. SCE) zu Cu^+ -Ionen reduziert; um diese zu stabilisieren, wurde als Solvens ein 9:1-Gemisch (v:v) aus 0.1 N H_2SO_4 und Acetonitril benutzt. Zum Katholyt (16 mL) wurde 1 mL Benzol gegeben, und in die Lösung wurde Luft geleitet. In Abhängigkeit von der 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 CuSO_4 -Konzentration ab (Tabelle 1); die Stromausbeute (mol Produkte pro F) betrug bei 10 mmol/L CuSO_4 10% und bei 100 mmol/L CuSO_4 6–7%.

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

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 Sinterglasmembran durch eine Kationenaustauschermembran ersetzt und wenn als Gegenelektrode eine Wasserstoffelektrode verwendet wird. Bei einer Stromausbeute von konstant 8% kann dann mit 500 mA 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. Saheki, T. Kinoshita, T. Yamasaki, J. Harada, *Chem. Lett.* 1983, 37.

Addition von Alkanthiolen an Diketen – eine Richtiggstellung

Von John G. Dingwall* und Brian Tuck

Hertenstein^[1] hat kürzlich mitgeteilt, daß die säurekatalysierte Addition von Alkanthiolen an Diketen β -Lactone **1** ergibt – im Gegensatz zur bekannten Bildung des Croton-säurederivats **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)

Thiophenol an Diketen^[2]. Die thermische Stabilität und die spektralen Daten in ^[1] sind mit früheren Befunden^[3,4] für 4-(Alkylthiomethyl)oxetan-2-one **1** und mit unseren Beobachtungen nicht konsistent. Aus den mitgeteilten IR- und NMR-Daten (Tabelle 1) schließen wir, daß die thermisch stabilen isomeren γ -Lactone **3** isoliert worden waren; eines der γ -Lactone, **3a**, war bereits^[3] als Produkt der thermischen Zersetzung des β -Lactons **1a** erkannt.

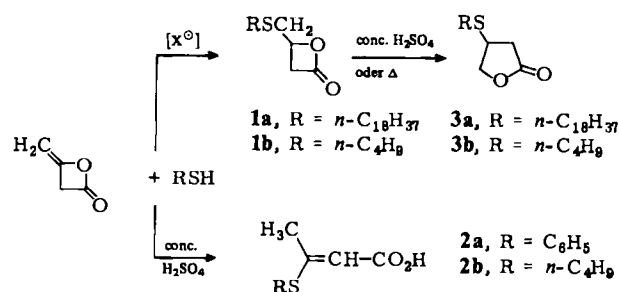


Tabelle 1. Einige Daten der β - und γ -Lactone **1** bzw. **3**.

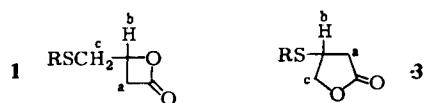
Verb.	Kp [°C/Torr]	IR [cm ⁻¹] ν (C=O)	¹ H-NMR (δ -Werte, J [Hz]) a	b	c
1a [3]	Zers.	1820	3.24, 3.56 (AB, 2 d von d, J_{AB} = 16.25, J_{AX} = 5.5, J_{BX} = 4.5)	4.64 (m, X von ABXCD)	2.80, 3.00 (CD, 2 d von d, J_{CD} = 14.0, J_{CX} = 6.75, J_{DX} = 5.5)
1b	Zers.	1820	3.11, 3.45 (AB, 2 d von d, J_{AB} = 16, J_{AX} = 6, J_{BX} = 5)	4.49 (m, X von ABXCD)	2.64, 2.79 (CD, 2 d von d, J_{CD} = 16.0, J_{CX} = 6.0, J_{DX} = 7.5)
3a [3]	—	1785	2.42, 2.87 (AB, 2 d von d, J_{AB} = 18.5, J_{AX} = 8.0, J_{BX} = 7.5)	3.59 (m, X von ABXCD)	4.10, 4.54 (CD, 2 d von d, J_{CD} = 10.0, J_{CX} = 7.0, J_{DX} = 6.5)
3b	98–102/0.01	1780	2.38, 2.92 (AB, 2 d von d, J_{AB} = 17.5, J_{AX} = 7.5, J_{BX} = 6.5)	3.70 (m, X von ABXCD)	4.17, 4.57 (CD, 2 d von d, J_{CD} = 9.0, J_{CX} = 7.0, J_{DX} = 5.5)
[a]	111–115/0.06	1780	2.25–3.00 (m, 4 H)	3.55 (m)	4.25, 4.26 (J_{AB} = 12.3)

[a] Verbindung **3a** aus [1], dort als β -Lacton (= **1b**) angesehen; nach den hier aufgeführten Daten ist sie jedoch mit dem γ -Lacton **3b** identisch.

Wir haben nun die Reaktion von Butanthiol mit Diketen unter den in ^[1] angegebenen Bedingungen erneut untersucht und gefunden, daß sowohl das γ -Lacton **3b** als auch das Crotonsäurederivat **2b** entstehen können.

Addition von Butanthiol an Diketen in Ether bei 0–5 °C führt generell in spontaner, leicht exothermer Radikalreaktion zu hohen Ausbeuten des β -Lactons **1b**. Die Struktur wurde durch IR- und NMR-Spektrum (Tabelle 1) gesichert. Beim Versuch der Destillation zersetzte sich **1b** schnell bei 80–90 °C zu einer Mischung, die das γ -Lacton **3b** enthielt (isoliert 12%). Ähnlich ergab die Behandlung von **1b** in Ether mit conc. Schwefelsäure bei 0–5 °C eine Mischung, aus der **3b** in 19% Ausbeute erhalten wurde.

Die spektralen Daten für **1** und **3** in Tabelle 1 sind für β -Lactone (ν (C=O) = 1820 cm⁻¹, δ (H_b) ca. 4.5) bzw. γ -Lactone (ν (C=O) = 1780 cm⁻¹, δ (H_b) ca. 3.6) charakteristisch. Thermische Stabilität und spektrale Daten von Hertensteins Lactonen sind demnach mit der γ -Lactonstruktur eher in Einklang; dies legt nahe, daß er Folgeprodukte der primär entstandenen β -Lactone (Radikalprodukte) isoliert hatte.



Wird die Radikalreaktion durch Inhibitoren unterdrückt, so führt die Zugabe von conc. Schwefelsäure zu Butanthiol und Diketen zum Crotonsäurederivat **2b**^[5], das dem aus Thiophenol und Diketen erhaltenen Produkt **2a**

analog ist. Nach dem IR-Spektrum enthält die rohe Reaktionsmischung keine β - und γ -Lactone.

Eingegangen am 11. August 1980 [Z 419]

- [1] U. Hertenstein, *Angew. Chem.* 92 (1980) 123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 127.
- [2] N. F. Yaggi, K. T. Douglas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 609.
- [3] G. A. Hull, F. A. Daniher, T. F. Conway, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1837.
- [4] C. W. Theobald, US-Pat. 2675392 (1954), du Pont.
- [5] 21.0 g (0.25 mol) Diketen wird zu einer auf 0–5 °C gekühlten Lösung von 22.5 g (0.25 mol) Butanthiol und 0.25 g 4-*tert*-Butylbrenzkatechin in 100 mL Ether gegeben. Unter Rühren werden 25.0 g conc. Schwefelsäure eingetropft. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur findet eine exotherme Reaktion statt. Nach 2 h bei Raumtemperatur wird die etherische Lösung mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Produkt **2b** wird destilliert oder aus Petrolether kristallisiert; Ausbeute 30%, Fp = 78–80 °C; IR (Nujol): ν (C=O) = 1645, ν (C=C) = 1565 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.95 (m, 3 H), 1.56 (m, 4 H), 2.82 (m, 2 H), 2.41 (d, J = 1 Hz, 3 H, CH₃–C=), 5.52 (d, J = 1 Hz, 1 H, –CH=), 12.25 (s, 1 H, CO₂H).

Neuartige Nickel-Oligomerisierungskatalysatoren mit Arsen-Sauerstoff-Chelatliganden**

Von Wilhelm Keim*, Arno Behr, Brigitte Limbäcker und Carl Krüger

Bei der nickelkatalysierten Oligomerisation und Polymerisation von Ethylen bewirken Chelatliganden außergewöhnliche Steuerungseffekte^[1,2]. In diesem Beitrag werden erstmals arsenhaltige Chelatliganden als Oligomerisationskatalysatoren vorgestellt.

Die Umsetzung von Benzoylmethyltriphenyl- λ^5 -arsan **1** mit Bis(1,5-cyclooctadien)nickel [Ni(cod)₂] in Toluol ergibt einen in-situ-Katalysator, der Ethylen bei milden Bedingungen (T = 40 °C, p = 15 bar) oligomerisiert. Bei Umsätzen bis zu 70% entstehen fast ausschließlich lineare Olefine (> 95%); der Anteil der α -Produkte beträgt über 70%. Es werden Aktivitäten von 1600 mol Ethylen pro mol Nickel und pro Stunde erzielt.

Wird in **1** das Methinproton durch eine weitere elektrophile Benzoylgruppe ersetzt, erhält man Dibenzoylmethyltriphenyl- λ^5 -arsan **2**. Die Umsetzung von Ni(cod)₂, **2** und Triphenylarsan im Molverhältnis 1 : 1 : 1 ergibt ein Katalysatorsystem, das Ethylen mit Umsätzen bis zu 99.9%

[*] Prof. Dr. W. Keim, Dr. A. Behr, Dr. B. Limbäcker
Institut für Technische Chemie und Petrochemie der
Technischen Hochschule
Worringer Weg 1, D-5100 Aachen

Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Landesamt für Forschung unterstützt.