

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 (CH_2Cl_2) weist jeweils eine sehr intensive Bande bei 1975, 1976 bzw. 1970 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 (CD_2Cl_2 , δ -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], C_6H_4 141.6, 133.4, 130.0, 129.4; C_5H_5 93.6; OCH_2 72.3; P(CH_3)₃ 21.8 [$J(\text{PC}) = 37.6$ Hz]; CH_3 21.5; CH_2CH_3 15.1. Die starke Entschirmung der Alkin-C-Atome in **2** spricht für einen 4π -Elektronenliganden^[12], während die relativ großen W-C-Kopplungskonstanten auf hohe σ -Bindungsanteile^[13] 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 CO/P(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 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 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 Luftpfeilungsgeschwindigkeit.

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 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^[1] hat kürzlich mitgeteilt, daß die säurekatalysierte Addition von Alkanthiolen an Diketen β -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)