

13: Zu der Suspension von Betain **8** (1.16 g, 2.7 mmol) und Aluminiumchlorid (0.59 g, 4.4 mmol) in Dichlormethan (10 mL) tropft man unter Rühren bei -78°C (Luft- und Feuchtigkeitsausschluß) nacheinander Phosphaalkin **5** [8] (0.26 g, 2.6 mmol) und Dimethylsulfoxid (0.62 mL, 8.7 mmol) in Dichlormethan (4 mL). Aufarbeiten wie für **12** liefert **13** als gelbes Öl. Ausbeute: 0.39 g (38%). Säulenchromatographie an Kieselgel (Inertgas) mit *n*-Pentan ist möglich, aber verlustreich.

Eingegangen am 29. Januar,
ergänzte Fassung am 11. Mai 1992 [Z 5156]

CAS-Registry-Nummern:

5, 78129-68-7; **8**, 141957-89-3; **12**, 141957-86-0; **13**, 141957-87-1; **14**, 141957-88-2; $\text{MesC}^+ = \text{NO}^-$, 2904-57-6.

- [1] Zusammenfassungen: a) J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327–1362; b) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541–1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1484–1508; c) *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1990**; d) P. Binger in [1c], S. 90–111.
- [2] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 737–738.
- [3] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 645–646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 644–645.
- [4] P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 798–799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 764–765.
- [5] A. R. Barron, A. H. Cowley, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 907–908.
- [6] R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 957–958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 908–909.
- [7] Siehe z.B. P. Binger, T. Wettling, R. Schneider, F. Zurmühlen, U. Bergsträßer, J. Hoffmann, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 208–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 207–210.
- [8] Synthese von **5** in [1c], S. 59–63.
- [9] Zur ^{31}P -NMR-Absorption siehe K. Karaghiosoff [1c], S. 463–471.
- [10] K. S. Fougers, H. Hogeveen, R. F. Kingma, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 643–646; S. Lochschmidt, F. Mathey, A. Schmidpeter, *ibid.* **1986**, *27*, 2635–2638; S. A. Weisman, S. G. Baxter, *ibid.* **1990**, *31*, 819–822.
- [11] Dieses Phänomen wurde auch an strukturell gleichartigen Cyclobutadien/Aluminiumtrichlorid-Komplexen beobachtet: D. S. B. Grace, H. Hogeveen, P. A. Wache, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 123–126.
- [12] Kristallstrukturanalyse (Diffraktometer: Enraf-Nonius-CAD4, MoK_{α} -Strahlung, Full-matrix-Verfeinerung) **8**: $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{AlCl}_3\text{P}_3$, $M = 433.7$; orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$; $a = 14.619(3)$, $b = 17.029(7)$, $c = 17.682(13)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$; $\varrho_{\text{ber}} = 1.31 \text{ g cm}^{-3}$; $Z = 8$ (zwei unabhängige Moleküle); Kristallgröße $0.45 \times 0.4 \times 0.7 \text{ mm}^3$, 4739 symmetrieeinabhängige Reflexe im Bereich $2.0 \leq \theta \leq 26.0^{\circ}$ vermessen, Korrektur für Intensitätsverluste (bis 6.7% an drei Kontrollreflexen); Absorptionskorrektur ($\mu = 6.7 \text{ cm}^{-1}$); 3144 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$, 397 Variable, Positionen der H-Atome in gestaffelten Konformationen berechnet und in die Verfeinerung einbezogen. $R = 0.0745$, $R_w = (\sum w^{-1} (F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{cal}}^2)^2 / \sum w^{-1} F_{\text{obs}}^2)^{1/2} = 0.0647$, Restelektronendichte $0.67 \text{ e} \text{ Å}^{-3}$. Die absolute Konfiguration von **8** konnte nicht bestimmt werden (keine Änderung des *R*-Wertes für die Struktur mit entgegengesetzter Absolutkonfiguration). **14**: $\text{C}_{39}\text{H}_{47}\text{NOP}_4$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Int.-Tab.-Nr. 14); $a = 13.865(5)$, $b = 12.971(5)$, $c = 17.971(12)$ Å; $\beta = 106.5(3)^{\circ}$; $\varrho_{\text{ber}} = 1.20 \text{ g cm}^{-3}$; $Z = 4$; Kristallgröße $0.25 \times 0.19 \times 0.25 \text{ mm}^3$, 4854 symmetrieeinabhängige Reflexe im Bereich $2.0 \leq \theta \leq 26.0^{\circ}$ vermessen; 3499 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ wurden in der Verfeinerung berücksichtigt; 325 Variable; H-Atome wurden nicht in die Verfeinerung einbezogen. $R = 0.0887$, $R_w = (\sum w^{-1} (F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{cal}}^2)^2 / \sum w^{-1} F_{\text{obs}}^2)^{1/2} = 0.0968$; die Differenz-Fourier-Synthese auf der Basis des endgültigen Strukturmodells zeigt ein Maximum von $0.46 \text{ e} \text{ Å}^{-3}$ und ein Minimum von $-0.32 \text{ e} \text{ Å}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56023, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] R. Appel in [1c], S. 160.
- [14] O. Wagner, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1328–1330; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1257–1259.
- [15] E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1708–1710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1673–1675.
- [16] Siehe z.B. M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191–213.
- [17] Isolierbare Verbindungen des Typs **7** sind in der Kohlenstoffchemie bekannt. Sie entstehen bei der Cyclodimerisierung von But-2-in mit Aluminiumhalogeniden (P. B. J. Driessens, H. Hogeveen, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156*, 265–278) oder durch oxidative Ringöffnung von Tetra-*tert*-butyltetrahedran (G. Maier, R. Emrich, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, M. Nixdorf, H. Ingartinger, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2798–2810); im letzten Fall haben sie Homocyclopropenium-Ionen-Charakter.
- [18] F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 997–1025.

Reduktion von dispergiertem Indigo durch indirekte Elektrolyse**

Von Thomas Bechtold*, Eduard Burtscher*, Angelika Amann und Ortwin Bobleter

Die Reduktion von wasser- und laugenunlöslichem Indigo zum in Laugen löslichen Dinatriumsalz von Leukoindigo ist ein zentraler Schritt bei der Applikation von Indigo als Farbstoff für Textilien. Dieser Reduktionsvorgang wird in alkalischen Milieu durch Zugabe eines Überschusses an Reduktionsmittel mit ausreichend negativem Redoxpotential eingeleitet. Aufgrund der großen wirtschaftlichen Bedeutung dieser Färbetechnologie wurde eine Vielzahl von Reduktionsmitteln untersucht ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Sulfinsäurederivate, organische Hydroxycarbonylverbindungen etc.)^[1]. Bei den derzeit eingesetzten Reduktionsmitteln ist die fehlende Reversibilität besonders nachteilig, so daß die Reduktionsmittel nicht zurückgewonnen werden können, und damit ein Recycling der Prozeßbäder nicht möglich ist. Zahlreiche Mediatoren zur indirekten elektrochemischen Reduktion von organischen Stoffen in homogenen Lösungsmittelsystemen sind beschrieben^[2]. Untersuchungen bezüglich reversibler Reduktionsmittel führten zur Entwicklung eines indirekten Elektrolyseverfahrens, wobei in alkalischen Milieu stabile Koordinationsverbindungen von Eisen(II)- und Eisen(III)-Salzen mit Triethanolamin (TEA) als Mediatoren zur Reduktion dispergierter Systeme eingesetzt werden^[3].

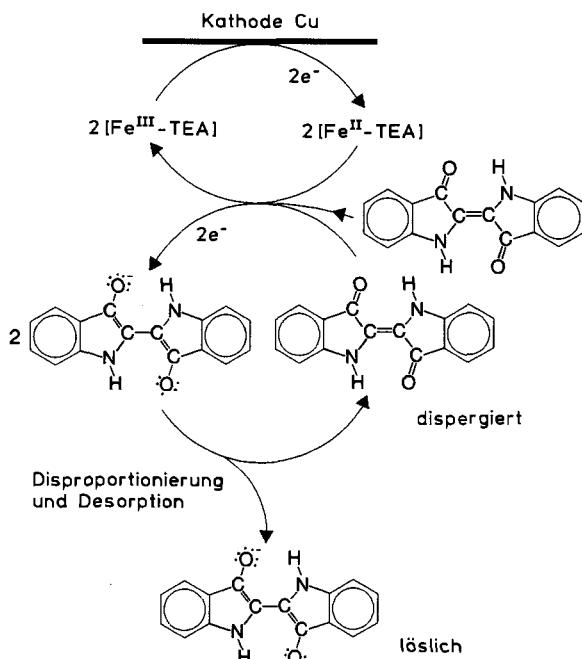
Triethanolamin kann in wäßrigen alkalischen Systemen sowohl mit Eisen(II)- als auch mit Eisen(III)-Ionen ausreichend stabile Koordinationsverbindungen bilden^[4], so daß auch in Natronlauge ($c = 1 \text{ mol L}^{-1}$) Eisenkonzentrationen von bis zu 0.1 mol L^{-1} erreicht werden. Wie cyclovoltammetrische Untersuchungen zeigten, läßt sich eine reversible Umladung der Komplexe an Quecksilber-Tropfelektroden (HMDE) erreichen^[5]. Das kathodische Peakpotential E_{pe} der Koordinationsverbindungen liegt in wäßriger alkalischer Lösung für den Übergang $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ bei -1055 mV (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$).

Mit diesem reversiblen Redoxsystem als Mediator kann feindisperser Indigofarbstoff durch indirekte Elektrolyse reduziert werden. Der Reaktionsablauf ist entsprechend dem Reaktionsmodell für die direkte elektrochemische Reduktion von Anthrachinon-2-sulfonat^[6] in Schema 1 zusammengefaßt.

Die vorgelegten Triethanolamin-Fe^{III}-Komplexe werden an der Kathode (-1050 bis -1100 mV vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$) zu den entsprechenden Fe^{II}-Komplexen reduziert. Da das Reduktionspotential der Fe^{II}-Komplexe für eine Reduktion von Indigo ausreichend niedrig ist, erfolgt eine Ein-Elektronentransferreaktion vom Fe^{II}-Komplex an die Oberfläche des dispergierten Farbstoffpartikels. Die primär entstehenden Farbstoff-Radikalationen disproportionieren unter Bildung von laugenlöslichen Leukoindigo-Dianionen und reoxidierten Indigomolekülen. Das laugenlösliche Dianion desorbiert von der Farbstoffpartikeloberfläche unter Bildung echter Lösungen. Während Indigo in der oxidierten Form blau gefärbt ist, liefert die reduzierte Form gelbe Lösungen mit einem Absorptionsmaximum bei 410 nm. Neben dem Verfolgen des Reaktionsumsatzes mit photometrischen Methoden kann der Ablauf der indirekten Elektrolyse auch

[*] Dr. T. Bechtold, Dr. E. Burtscher, A. Amann, Prof. Dr. O. Bobleter
Institut für Textilchemie und Textilphysik der Universität Innsbruck
Hochstraße 73, A-6850 Dornbirn

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung (Österreich) und vom Verein zur Förderung der Forschung und Entwicklung in der Textilwirtschaft Vorarlberg gefördert.



Schema 1. Verlauf der indirekten elektrochemischen Reduktion von feindispersem Indigo durch Triethanolammineisen-Koordinationsverbindungen in verdünnter Natronlauge.

durch eine Redoxtitration des Elektrolyten mit $K_3[Fe(CN)_6]$ erfaßt werden. Die Ergebnisse der potentiometrischen Analysen sind in Abbildung 1 dargestellt. Nach einer Elektroly-

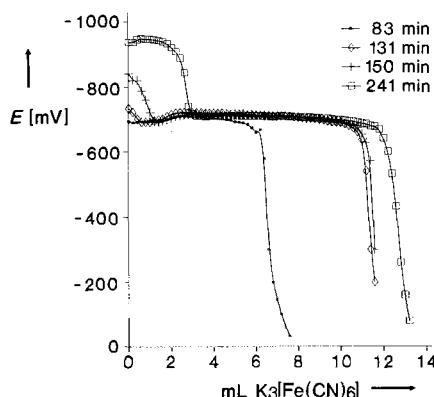


Abb. 1. Titrationskurven der potentiometrischen Umsatzbestimmung mit $0.01 \text{ mol L}^{-1} K_3[Fe(CN)_6]$ mit zunehmender Reaktionszeit. Vorlagevolumen: 5 mL Katholyt.

sezeit von 130 bis 150 min ist die vollständige Farbstoffreduktion potentiometrisch nachweisbar.

Die Zunahme des Gehalts an Farbstoff-Dianionen ($E = -710 \text{ mV}$ vs. $Ag/AgCl/3 \text{ mol L}^{-1} KCl$) mit steigender Elektrolysedauer und das Ansteigen des Potentials auf das Redoxpotential des Fe^{II}/Fe^{III} -Komplexes nach vollständiger Reduktion des dispergierten Indigos sind deutlich erkennbar. Die aus den experimentellen Daten berechneten Stromausbeuten liegen bei rund 50–55 %. Bei der Beurteilung der Stromausbeuten ist zu berücksichtigen, daß die Versuche anwendungsnahe in einer Elektrolysezelle ohne Schutzgasatmosphäre durchgeführt wurden. Die Belastungen des Systems durch Rückoxidationsvorgänge an der Flüssigkeitsoberfläche durch Luftsauerstoff führen daher zu einer scheinbaren Erniedrigung der Stromausbeute. Vergleichs-

versuche in Abwesenheit von Farbstoff in derselben Elektrolysezelle, bei denen die Stromausbeuten durch eine manganometrische Titration der entstandenen Fe^{II} -Ionen bestimmt wurden, zeigen ohne Schutzgasatmosphäre Stromausbeuten im Bereich von 80–90 %. Die Konzentration des reduzierten Mediators zum Zeitpunkt der Messungen betrug ca. 0.008 mol L^{-1} , was 60–70 % der eingesetzten Menge (0.012 mol L^{-1}) entspricht.

Die nach vollständiger Reduktion des Indigos vorliegenden Lösungen können direkt für Textilfärbeprozesse verwendet werden. Färbeversuche mit Baumwolltextilien lieferten Ergebnisse, die hinsichtlich Farbtiefe und Farbort den Färbungen entsprechen, die unter Verwendung herkömmlicher Reduktionsmittel wie $Na_2S_2O_4$ hergestellt wurden.

Experimentelles

Zur Herstellung von 1 L Elektrolyt wurden 6 g (0.012 mol) Eisen(III)-sulfat in ca. 100 mL Wasser gelöst und mit einer Mischung von 40 g (0.268 mol) Triethanolamin, 10 g (0.25 mol) NaOH und 50 mL Wasser versetzt. Nach dem Auflösen des bei der Mischung ausfallenden Eisen(III)-hydroxids wurde die Lösung mit Wasser auf 1000 mL aufgefüllt. Durch Filtration (0.45 μm Membranfilter) wurde die Lösung von geringen Mengen an ungelösten Hydroxiden befreit. Die so erhaltene Mediatorlösung wurde sowohl als Katholyt (ca. 950 mL) als auch als Anolyt (ca. 50 mL) eingesetzt. Zum Katholyt erfolgte ein Zusatz von 5 g (0.019 mol) Indigo (technisches Granulat, BASF) sowie 0.5 g eines Dispergiermittels (Naphthalinsulfonsäurekondensationsprodukt, Setamol WS, BASF). Die Elektrolyse wurde in einer Zelle mit zylindrischer Form bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei Anoden- und Kathodenraum durch ein Keramikdiaphragma getrennt waren.

Als Kathode diente eine Cu-Elektrode mit 500 cm^2 Fläche, als Anode wurde ein Edelstahldraht von 6 cm^2 Fläche eingesetzt. Das Kathodenpotential wurde auf -1000 bis -1100 mV vs. $Ag/AgCl/3 \text{ mol L}^{-1} KCl$ eingeregelt, so daß unerwünschte Wasserstoffentwicklung vermieden werden konnte. Die Stromdichte lag zu Beginn der Elektrolyse bei 1 mA cm^{-2} und nahm mit zunehmendem Umsatz auf 0.4 mA cm^{-2} ab. Die Zelle wurde durch einen Magnetrührer umgewälzt. Die Natronlaugekonzentration im Anolyt wurde durch Zugabe von Natronlauge konstant gehalten.

Eingegangen am 20. Februar 1992 [Z 5199]

- [1] U. Baumgarte, *Melliand Textilber.* **1987**, *68*, 189–195, 276–280.
- [2] E. Steckhan, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 681–699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 693.
- [3] T. Bechtold, E. Burtscher, D. Gmeiner, O. Bobleter, *Melliand Textilber.* **1991**, *72*, 50–54.
- [4] M. Kunaszewska, *Roczn. Chem.* **1973**, *47*, 683–691.
- [5] T. Bechtold, E. Burtscher, D. Gmeiner, O. Bobleter, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, *306*, 169–183.
- [6] S. I. Bailey, *Chem. Aust.* **1982**, *50*, 202–204.

Die pentagonale Bipyramide als Strukturprinzip von Verbindungen mit Koordinationszahl sieben**

Von Ali-Reza Mahjoub, Thomas Drews und Konrad Seppelt*

Tetraeder und Oktaeder sind die häufigsten Polyeder für Moleküle und Ionen mit den Koordinationszahlen vier bzw. sechs^[1]. Fast mit derselben Strenge gilt dies für die trigonale Bipyramide im Fall der Koordinationszahl fünf, jedenfalls für homoleptische Verbindungen. Allerdings ist hier zu beachten, daß eine quadratisch-pyramidalen Molekülstruktur meist nur einen geringfügig höheren Energieinhalt hat, was zu den bekannten intramolekularen Umlagerungen führt^[2].

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. A.-R. Mahjoub, T. Drews
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, W-1000 Berlin 33

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