

von anhaftendem Isothiocyanat befreit und mit 2 N HCl bis pH = 3 angesäuert. Dabei fallen 7,0 g (64 %, bezogen auf C₆H₅NCS) fast farblose Kristalle von (84a) aus, die aus Äthanol mit Aktivkohle umkristallisiert werden (Fp 186 bis 187 °C).

Für den Reaktionstyp 5 findet man zahlreiche Beispiele in [130].

f) *N-(p-Cyanbenzyl)-thiobenzamid*^[177] (Reaktionstyp 6)

19 g p-Cyanbenzylamin werden in 90 ml Methanol gelöst und in eine Lösung von 31 g S-Thiobenzoyl-2-thioglykolsäure^[115] und 6 g NaOH in 90 ml Wasser gegossen. Unter schwacher Erwärmung scheidet sich augenblicklich das Thiocarbon-säureamid ab, das nach dem Abkühlen abgesaugt und mit 50-proz. Methanol gewaschen wird. Nach dem Trocknen wird das Rohprodukt aus Ligroin (120–150 °C) umkristallisiert (Ausbeute 29,5 g (81 %), Fp = 143 °C).

g) *N,N-Di-n-propyl-thioformamid*^[114i]^[158] (Reaktionstyp 6)

23 g Natrium werden in 350 ml wasserfreiem Äthanol gelöst. In die Natriumäthylat-Lösung werden unter Kühlung mit Eiswasser 34 g Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei teilweise Natriumhydrogensulfid ausfällt. Zu dieser Suspension werden 25 g Di-n-propylamin und 59,5 g Chloroform gegeben. Die Mischung wird ca. 25 Std. unter Rückfluß erhitzt, wobei

[177] W. Walter, J. Voss, J. Curts u. H. Pawelzik, Liebigs Ann. Chem. 660, 60 (1962).

man ständig einen schwachen Stickstoffstrom durch die Apparatur leitet. Nach der Reaktion wird ausgefallenes NaCl abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mit Chloroform verrieben und filtriert, das Filtrat versetzt man mit Wasser und säuert es vorsichtig mit konz. HCl an. Die organische Phase wird dreimal mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt ein gelbes Öl, das man im Vakuum destilliert (Ausbeute 28 g (77 %), Kp = 129–130 °C/12 Torr).

h) *Thioacetanilid* (61)^[174] (Reaktionstyp 8)

13,5 g Acetophenonoxim werden in 50 ml Pyridin bei 0 °C mit 19,5 g Benzolsulfonsäurechlorid umgesetzt und 1 Std. bei Raumtemperatur stehengelassen. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff setzt die exotherme Reaktion ein, bei der die Temperatur nicht über 50 °C steigen soll. Nach 5 Std. Stehenlassen unter H₂S-Druck wird noch 1 Std. auf 60 °C erwärmt. Das Pyridin wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand in Dichlormethan gelöst und mit 2 N HCl und Wasser ausgezogen. Das alsdann in 2 N NaOH eingeschüttelte Thioacetanilid wird durch eingeleitetes Kohlendioxid ausgefällt. Nach Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen werden 11,7 g eines hellgelben kristallinen Rohproduktes vom Schmelzpunkt 68–73 °C erhalten (77 %). Beim Umkristallisieren aus Benzin/Benzol bekommt man 10,9 g (72 %) blaßgelbe, lange Nadeln (Fp = 75–76 °C).

Eingegangen am 15. April 1965, ergänzt am 1. Februar 1966 [A 507]

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie VI^[*]

Ringschlußreaktionen mit Kohlenmonoxid

VON DR. J. FALBE

SHELL GRUNDLAGENFORSCHUNG-GESELLSCHAFT M.B.H.,
SCHLOSS BIRLINGHOVEN, SIEGKREIS

Kohlenmonoxid lässt sich mit geeigneten ungesättigten Ausgangsverbindungen katalytisch zu heterocyclischen Carbonylverbindungen umsetzen. Die Ringschlußreaktion hat zu neuen Synthesen von Imiden, Lactamen, Lactonen, Phthalimidinen, Indazolonen und Tetrahydrochinazolinen geführt.

A. Einleitung

Etwa um die Mitte der zwanziger Jahre begann Kohlenmonoxid ein wichtiges Ausgangsprodukt für Synthesen zu werden: In der Fischer-Tropsch-Synthese^[1] zur Erzeugung synthetischen Benzins und später in der Methanol-Synthese mit Wasserstoff^[2,3], der Oxosynthese nach Roelen^[4] und den Reppe-Synthesen^[5].

[*] Die Beiträge der vorangehenden drei Reihen sind gesammelt in drei Bänden im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., erschienen. Englische Ausgabe: Academic Press, New York-London. – Band IV und V sind in Vorbereitung.

[1] F. Fischer u. H. Tropsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 830 (1926).

[2] A. Mittasch, M. Pier u. K. Winkler, DRP 415686 (27. Juni 1925), Chem. Zbl. 1925, 1802.

[3] K. Winnacker u. E. Weingärtner: Chemische Technologie. Carl Hanser Verlag, München 1952, S. 776.

[4] O. Roelen, DBP 849548 (15. Sept. 1938), Chem. Zbl. 1953, 927; US-Pat. 2327066 (17. Aug. 1943), Chem. Abstr. 38, 550 (1944); Angew. Chem. 60 A, 62, 213 (1948).

Mit einem zeitlichen Abstand folgte die Carbonsäuresynthese nach Koch^[6], die ebenfalls zunehmende technische Anwendung findet.

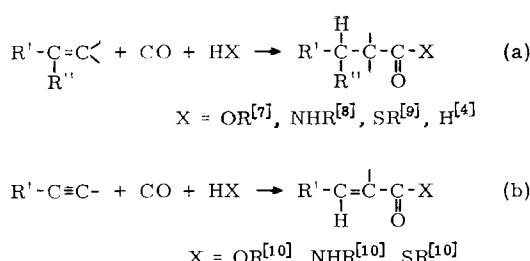
Die bisher bekannten Reaktionen des Kohlenmonoxids mit organischen Verbindungen lassen sich bis auf wenige Ausnahmen in Dreikomponenten-Reaktionen und Zweikomponenten-Einschubreaktionen einteilen.

Bei den Dreikomponenten-Reaktionen reagieren ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Kohlenmonoxid und Verbindungen mit beweglichen Wasserstoffatomen gemäß Gl. (a) und Gl. (b) zu Carbonylverbindungen.

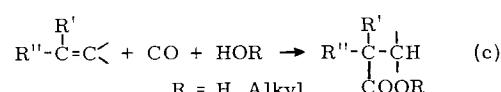
Katalysiert man diese Reaktion durch Übergangsmetallcarbonyle, so wird Kohlenmonoxid vorzugsweise endständig an der Kohlenstoffkette addiert. Werden da-

[5] W. Reppe et al., Liebigs Ann. Chem. 582, 1 (1953).

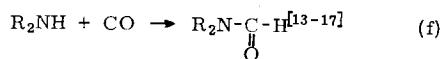
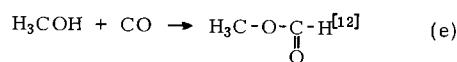
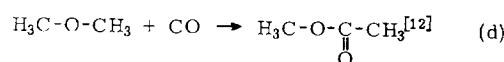
[6] H. Koch, DBP 942987 (9. Mai 1956), Chem. Zbl. 1957, 797; Brennstoffschemie 36, 321 (1955).



gegen Olefine^[6] oder reaktive Cycloaliphaten^[11] in Gegenwart anorganischer Säuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure oder $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{BF}_3$ mit Kohlenmonoxid und Wasser oder Alkoholen umgesetzt, so erhält man bei milden Bedingungen ($\approx 20^\circ\text{C}$ und < 100 atm) ausschließlich sekundäre oder tertiäre Carbonsäuren oder deren Ester (siehe Gl. (c)).



Bei den Zweikomponenten-Einschubreaktionen gemäß Gl. (d) bis (f) wird formal ein Kohlenmonoxid-Moleköl in eine bereits bestehende Bindung eingeschoben.



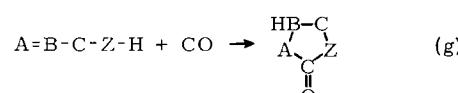
Die Mechanismen beider Reaktionstypen sind von mehreren Forschergruppen ausführlich untersucht worden. Einige Arbeiten, die auch von großem Nutzen für die Deutung der im folgenden beschriebenen Ringschlußreaktionen waren, seien zitiert^[18-29].

- [7] W. Reppe u. H. Kröper, Liebigs Ann. Chem. 582, 43 (1953).
- [8] W. Reppe u. H. Kröper, Liebigs Ann. Chem. 582, 70 (1953).
- [9] W. Reppe u. H. Kröper, Liebigs Ann. Chem. 582, 39, 69 (1953).
- [10] W. Reppe, Liebigs Ann. Chem. 582, 4 (1953).
- [11] J. Falbe, R. Paatz u. F. Korte, Chem. Ber. 97, 3088 (1964).
- [12] W. Reppe, H. Kröper, N. v. Kutepow u. H. J. Pistor, Liebigs Ann. Chem. 582, 72 (1953).
- [13] R. Wietzel, D.R.P. 445 774 (17. Juni 1927), Chem. Zbl. 1927, II, 864.
- [14] H. Brendlein, Brit. Pat. 690 131 (15. April 1953), Chem. Zbl. 1953, 9629.
- [15] H. Krzikalla u. E. Woldan, DBP 863 800 (15. April 1953), Chem. Zbl. 1953, 2674.
- [16] H. Sternberg, J. Wender, R. A. Friedel u. M. Orchin, J. Amer. chem. Soc. 75, 3148 (1953).
- [17] B. Fell u. R. Ulrich, Forsch.-Ber. d. Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1303, 1964.
- [18] J. Wender, H. W. Sternberg u. M. Orchin, J. Amer. chem. Soc. 74, 1216 (1952).
- [19] A. R. Martin, Chem. and Ind. 1954, 1536.
- [20] G. Natta, R. Ercoli u. S. Castellano, Chim. e Ind. (Milano) 37, 6 (1955).
- [21] H. W. Sternberg u. J. Wender, Chem. Soc. (London) Spec. Publ. Nr. 13, 35 (1959).
- [22] L. Kirch u. M. Orchin, J. Amer. chem. Soc. 81, 3597 (1959).
- [23] R. F. Heck u. D. S. Breslow, Chem. and Ind. 1960, 467.

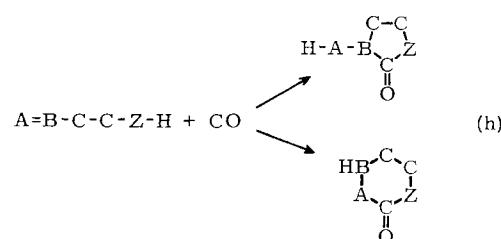
B. Allgemeines zur Ringschlußreaktion mit Kohlenmonoxid

Die vorliegende Zusammenfassung beschreibt nun eine dritte Art von Reaktionen des Kohlenmonoxids: Zweikomponenten-Reaktionen unter Ringschluß.

Ungesättigte Verbindungen, die in einer für die Ringbildung günstigen Stellung ein reaktives H-Atom besitzen, reagieren mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von Katalysatoren zu cyclischen Carbonylverbindungen. Besteht die Ausgangsverbindung aus einer viergliedrigen Kette, so erhält man nach Gl. (g) Fünfringe.



Bei fünf- oder höhergliedrigen Ausgangsverbindungen können außer Fünfringen auch Sechsringe gebildet werden (siehe Schema (h)).



So reagiert Kohlenmonoxid mit ungesättigten Amiden zu Imiden^[30-33], mit ungesättigten Aminen^[34] zu Lactamen^[35], mit ungesättigten Alkoholen zu Lactonen^[36], mit Schiffsschen Basen^[24, 37, 38], aromatischen Ketoximen^[39], Phenylhydrazonen^[28, 40], Semicarb-

[24] S. Horie u. S. Murahashi, Bull. chem. Soc. Japan 33, 247 (1960).

[25] R. F. Heck u. D. S. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 83, 4023 (1961).

[26] R. F. Heck u. D. S. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 85, 2779 (1963).

[27] L. Marko, G. Bor, G. Almasy u. P. Szabo, Brennstoff-Chem. 44, 184 (1963).

[28] A. Rosenthal u. Mary R. S. Weir, J. org. Chemistry 28, 3025 (1963).

[29] A. Rosenthal u. J. Gervay, Canad. J. Chem. 42, 1490 (1964).

[30] J. Falbe u. F. Korte, Vortragreferat IUPAC Kongreß, London 1962.

[31] J. Falbe u. F. Korte, Chemie-Ing.-Techn. 36, 158 (1964).

[32] J. Falbe u. F. Korte, Angew. Chem. 74, 291 (1962), Angew. Chem. internat. Edit. 1, 266 (1962).

[33] J. Falbe u. F. Korte, Chem. Ber. 95, 2680 (1962).

[34] J. Falbe, H. J. Schulze-Steinen u. F. Korte, Chem. Ber. 98, 1923 (1965).

[35] J. Falbe u. F. Korte, Chem. Ber. 98, 1228 (1965).

[36] J. Falbe, H. J. Schulze-Steinen u. F. Korte, Chem. Ber. 98, 886 (1965).

[37] W. W. Prichard, US-Pat. 2841591 (1. Juli 1958), Chem. Abstr. 52, 20197f (1958).

[38] S. Murahashi, S. Horie u. T. Jo, Bull. chem. Soc. Japan 33, 81 (1960).

[39] A. Rosenthal, R. F. Astbury u. A. Hubscher, J. org. Chemistry 23, 1037 (1958).

[40] A. Rosenthal u. Mary R. S. Weir, Canad. J. Chem. 40, 610 (1962).

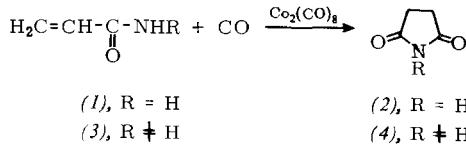
azonen^[41], Azinen^[41] und Nitrilen^[42] zu Phthalimidinen und mit Azobenzolen^[24, 43, 44] zu Indazolonen oder 2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinazolinen.

Diese Reaktionen verlaufen zwischen 170 und 280 °C unter Druck (100 bis 300 atm). Die geeigneten Katalysatoren sind Kobaltcarbonyle [33, 35, 36, 38]. Auch Rhodium- [36, 44] und Eisencarbonyle [38] sind wirksam, dagegen versagen die in den Reppe-Synthesen wirksamen Nickelcarbonyle [33, 38]. Einige der Reaktionen lassen sich auch mit stöchiometrischen Mengen an Kobalt- oder Rhodiumcarbonylen bei Normaldruck durchführen [45]. Als Lösungsmittel eignen sich Benzol, Toluol oder inerte Kohlenwasserstoffe [36, 38], bei stark polaren Ausgangs- oder Endprodukten Tetrahydrofuran und Dioxan.

C. Spezielle Reaktionen

1. Imide aus ungesättigten Amiden [30-33]

Acrylamid (1) reagiert mit Kohlenmonoxid in 82-proz. Ausbeute zu Succinimid (2). N-monosubstituierte Acrylamide (3) führen zu den entsprechenden N-substituierten Succinimiden (4) (siehe Tab. 1). Aromatische



Reste können dabei auch halogensubstituiert sein, ohne daß es zur Enthalogenierung kommt. Methacrylamide und N-substituierte Methacrylamide (5) ergeben analog α -Methylsuccinimide (6) (siehe Tab. 2). β -Arylsubsti-

Tabelle 1. Zur Synthese N-substituierter Succinimide aus N-mono-substituierten Acrylamiden.

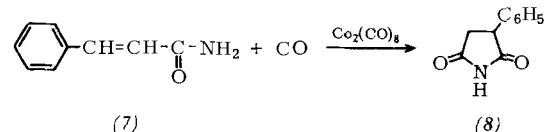
	Substituent R im Acrylamid (3)	Reaktionsprodukt (4)	Ausb. [%]	Lit.
(a)	Methyl	N-Methylsuccinimid	94	[33]
(b)	Butyl	N-Butylsuccinimid	72	[33]
(c)	Isobutyl	N-Isobutylsuccinimid	80	[33]
(d)	Hexyl	N-Hexylsuccinimid	77	[33]
(e)	Dodecyl	N-Dodecylsuccinimid	85	[30, 33]
(f)	Äthoxycarbonylmethyl	Succinimidoessigsäure-äthylester	70	[33]
(g)	Phenyl	N-Phenylsuccinimid	64	[33]
(h)	p-Chlorphenyl	N-(p-Chlorphenyl)-succinimid	65	[33]
(i)	2,6-Dichlorphenyl	N-(2,6-Dichlorphenyl)-succinimid	44	[33]
(j)	Benzyl	N-Benzylsuccinimid	92	[33]
(k)	Allyl	N-Allylsuccinimid	55	[35]

- [41] A. Rosenthal u. S. Millward, Canad. J. Chem. 41, 2504 (1963).
 [42] A. Rosenthal u. J. Gervay, Chem. and Ind. 1963, 1623.
 [43] S. Murahashi u. S. Horiie, J. Amer. chem. Soc. 78, 4816 (1956).
 [44] S. Horiie u. S. Murahashi, Bull. chem. Soc. Japan 33, 88 (1960).
 [45] J. Falbe, unveröffentlicht.

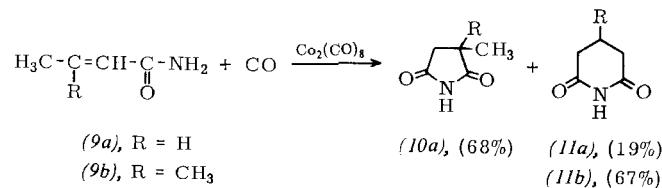
Tabelle 2. Zur Reaktion von Methacrylamid und N-substituierten Methacrylamiden mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von $\text{Co}_3(\text{CO})_8$ [33].

	N-Substituent im Methacrylamid (5)	Reaktionsprodukt (6)	Ausb. [%]
(a)	H	α -Methylsuccinimid	68
(b)	Methyl	N-Methyl- α -methylsuccinimid	70
(c)	n-Butyl	N-n-Butyl- α -methylsuccinimid	74
(d)	Benzyl	N-Benzyl- α -methylsuccinimid	76

tierte Acrylamide reagieren ebenfalls zu α -substituierten Succinimiden. So wird aus Zimtsäureamid (7) α -Phenylsuccinimid (8) erhalten.



Setzt man β -alkyl-substituierte Acrylamide um, so werden nicht nur α -Alkylsuccinimide, sondern auch Glutarsäureimide gebildet. Crotonsäureamid (*9a*) reagiert z. B. zu einem Gemisch aus α -Methylsuccinimid (*10a*) und Glutarsäureimid (*11a*), β,β -Dimethylacrylamid (*9b*) sogar ausschließlich zu β -Methylglutarsäureimid (*11b*).



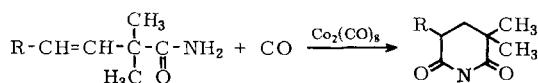
Die Sechsringe entstehen durch Isomerisierung intermediärer Komplexe aus olefinischer Ausgangskomponente und Katalysator. Ähnliche Isomerisierungen wurden auch bei anderen durch Übergangsmetallcarbonyle katalysierten Reaktionen mit Kohlenmonoxid beobachtet [25, 46-57] (siehe Kap. D).

Die ausschließliche Sechsringimid-Bildung aus β,β -Dimethylacrylamid hat eine Parallel bei der Oxo-Synthese. Keulemans berichtet, daß bei Hydroformylierungen in Gegenwart von Kobalt-Katalysatoren keine quartären C-Atome gebildet werden^[58]. So ergibt Isobutylen bei Hydroformylierungen nahezu ausschließlich Isopentanol und nur geringe Anteile an Neopentanol^[59]; 2,6-Dimethyl-5,6-dihydro-4H-

- [46] F. Asinger u. O. Berg, *Chem. Ber.* 88, 445 (1955).
 - [47] F. Asinger: *Chemie und Technologie der Monoolefine*, Akademie Verlag, Berlin 1957, S. 874.
 - [48] F. Piacenti, C. Cioni u. P. Pino, *Chim. e Ind. (Milano)* 41, 794 (1959).
 - [49] G. L. Karapinka u. M. Orchin, 137th Meeting Amer. chem. Soc., Abstract of Papers, O, 92 (1960).
 - [50] G. L. Karapinka u. M. Orchin, *J. org. Chemistry* 26, 4187 (1961).
 - [51] T. A. Manuel, *J. org. Chemistry* 27, 3941 (1962).
 - [52] M. Johnson, *J. chem. Soc. (London)* 1963, 4859.
 - [53] P. Pino, S. Pucci u. F. Piacenti, *Chem. and Ind.* 1963, 294.
 - [54] N. R. Davies, *Nature (London)* 201, 490 (1964).
 - [55] J. F. Harrod u. A. J. Chalk, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 1776 (1964); *Nature (London)* 202, 280 (1965).
 - [56] R. E. Rinehart u. J. S. Lasky, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 1776 (1964).
 - [57] J. Falbe u. F. Korte, *Brennstoff-Chem.* 45, 103 (1964).
 - [58] A. J. M. Keulemans, A. Kwantes u. Th. van Bavel, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 67, 298 (1948).
 - [59] I. Wender, J. Feldmann, S. Metlin, B. H. Gwynn u. M. Orchin, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 5760 (1955).

pyran ergibt nur 3-Formylprodukte, während 5,6-Dihydro-4H-pyran überwiegend 2-Formylprodukte liefert^[60].

β,γ -Ungesättigte Carbonsäureamide wie (12) lassen sich ebenfalls nach dem beschriebenen Schema umsetzen und ergeben Glutarsäureimide (13). Alicyclische



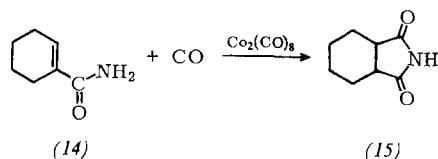
(12a), R = H

(12b), R = CH₃

(13a), (58%)

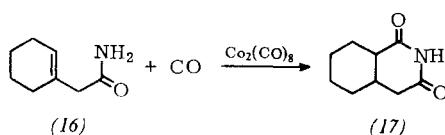
(13b), (64%)

ungesättigte Carbonsäureamide wie (14) und (16) führen je nach Lage der Doppelbindung zu bicyclischen Fünf- (15) oder Sechsring-Imiden (17). Ungesättigte



(14)

(15)



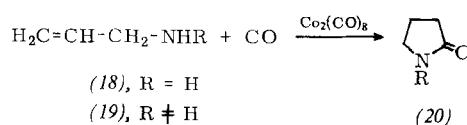
(16)

(17)

N,N-Dialkylamide und aromatische Carbonsäureamide, z. B. Benzamid, reagieren erwartungsgemäß nicht nach diesem Schema.

2. Lactame aus ungesättigten Aminen^[35]

Allylamin (18) reagiert mit Kohlenmonoxid zu 2-Pyrrolidon (20), R = H. Die aus Allylchlorid und primären



(18), R = H

(19), R ≠ H

(20)

Aminen oder aus Allylamin und Alkychlorid leicht zugänglichen N-Alkyl-allylamine (19)^[34] führen analog zu N-Alkylpyrrolid-2-onen (20) (R ≠ H).

Bei der Carbonylierung von Diallylamin wird ein Gemisch von N-Allyl-pyrrolid-2-on, N-Propenyl-pyrrolid-2-on und 2-Pyrrolidon erhalten. Je nach Reaktionsbedingungen kann ein anderes der drei Lactame zum

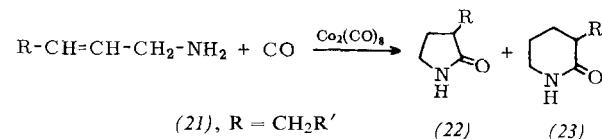
Tabelle 3. Zur Reaktion N-monosubstituierter Allylamine mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von Co₂(CO)₈.

Substituent R im Allylamin (19)	Reaktionsprodukt (20)	Ausb. [%]	Lit.
(a) Methyl	N-Methylpyrrolid-2-on	78	[35]
(b) Äthyl	N-Äthylpyrrolid-2-on	61	[35]
(c) Isobutyl	N-Isobutylpyrrolid-2-on	61	[35]
(d) Octyl	N-Octylpyrrolid-2-on	58	[35]
(e) Dodecyl	N-Dodecylpyrrolid-2-on	47	[35]
(f) Phenyl	N-Phenylpyrrolid-2-on	26	[30]

[60] J. Falbe u. F. Korte, Chem. Ber. 97, 1104 (1964).

Hauptprodukt werden. Die Verschiebung der Doppelbindung dürfte wieder auf Isomerisierungen durch die Metallcarbonyl-Katalysatoren zurückzuführen sein. Die erst bei höheren Temperaturen merkliche Entstehung von 2-Pyrrolidon wird von Propenbildung begleitet. Offensichtlich wird die C–N-Bindung bei diesen Reaktionsbedingungen durch Wasserstoffübertragung hydrogenolytisch gespalten.

N-Alkylierte β -Methylallylamine ergeben bei der Carbonylierung 1-Alkyl-4-methylpyrrolid-2-one. γ -Alkyl-allylamine (21) führen zu Gemischen von 3-Alkyl-pyrrolid-2-onen (22) und 2-Piperidonen (23). Für die



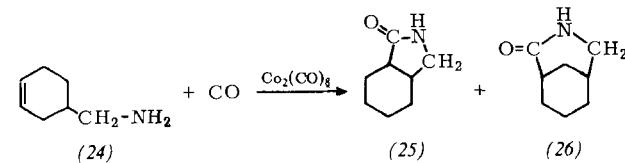
(21), R = CH₂R'

(22)

(23)

Bildung des Sechsring-Lactams werden ähnlich wie bei der Säureimid-Synthese Isomerisierungen intermedierer Komplexe aus Katalysator und Ausgangskomponente verantwortlich gemacht.

Isomerisierungen erfolgen auch bei der Carbonylierung alicyclischer ungesättigter Amine; so resultieren die bicyclischen Lactame (25) und (26) aus der Carbony-



(24)

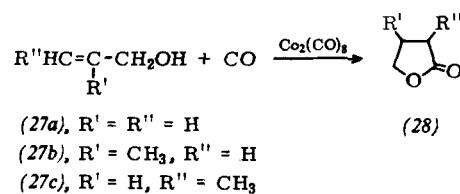
(25)

(26)

lierung von 4-(Aminomethyl)-cyclohexen (24). N-Alkenylformamide bilden sich in allen Fällen nur in geringem Maße.

3. Lactone aus ungesättigten Alkoholen^[36]

Aus primären ungesättigten Alkoholen (27) lassen sich mit Kohlenmonoxid Lactone (28) erhalten. Allerdings

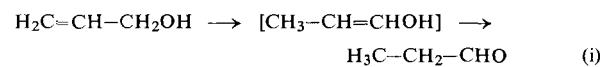


(27a), R' = R'' = H

(27b), R' = CH₃, R'' = H

(27c), R' = H, R'' = CH₃

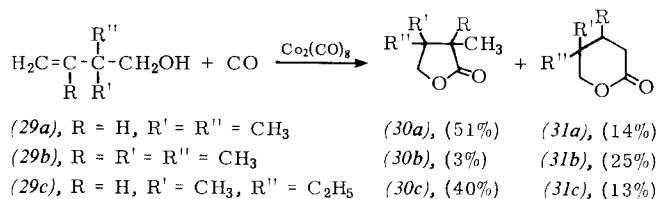
tritt häufig eine unerwünschte Nebenreaktion (i) ein: Die durch Metallcarbonyle katalysierte Isomerisierung der ungesättigten Alkohole zu gesättigten Aldehyden.



So werden aus Allylalkohol (27a), β -Methylallylalkohol (27b) und Crotylalkohol (27c) nur ca. 2 % der theoretisch möglichen γ -Lacton-Menge erhalten, während etwa 50 % der Ausgangsprodukte zu Aldehyden isomerisieren.

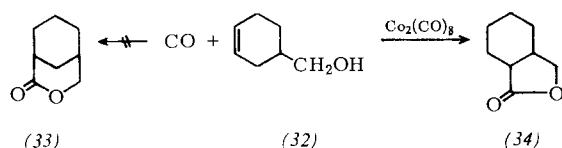
Diese Aldehyde gehen Folgereaktionen wie Aldolkondensation oder Tischtschenko-Reaktion ein oder polymerisieren bei höheren Temperaturen.

Ungesättigte Alkohole (29), die durch Dialkylsubstitution in 2-Stellung zu derartigen Isomerisierungen nicht befähigt sind, führen in besseren Ausbeuten zu

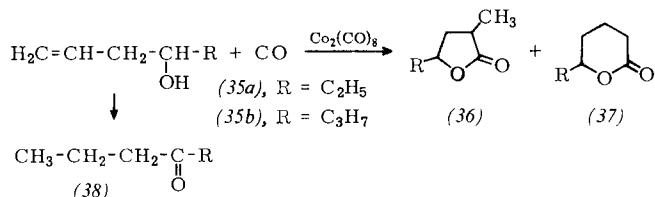


Lactonen. Wie bei der Carbonylierung ungesättigter Amine fördert auch hier ein Alkylsubstituent in 3-Stellung die Sechsring-Bildung.

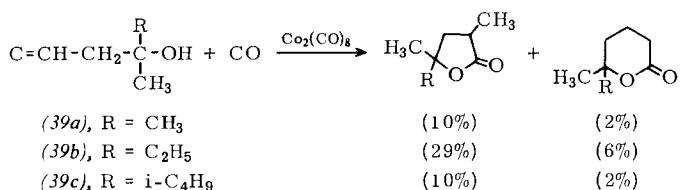
Cycloaliphatische ungesättigte Alkohole liefern ebenfalls Lactone. Aus dem 1-Hydroxymethyl-cyclohex-3-en (32) wird an Stelle des erwarteten bicyclischen δ -Lactons (33) überraschenderweise nur das isomere bicyclische γ -Lacton (34) erhalten, das wiederum auf Isomerisierung intermedialer Kobaltkomplexe zurückzuführen sein dürfte.



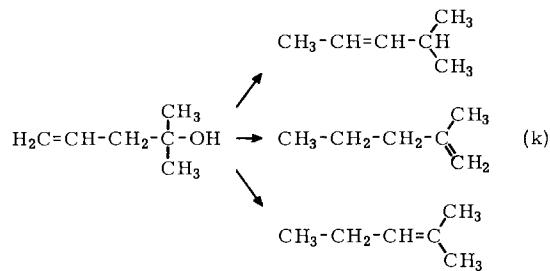
Auch γ -ungesättigte sekundäre Alkohole (35) führen zu Lactonen (36) und (37), allerdings nur in geringen Ausbeuten, da die Ausgangsverbindungen überwiegend zu Ketonen (38) isomerisieren.



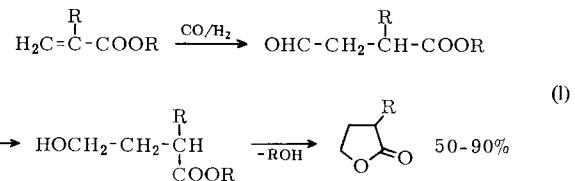
Da tertiäre γ -ungesättigte Alkohole (39) nicht zu Carbonylverbindungen isomerisieren können, werden allgemein bessere Lactonausbeuten erhalten.



Bei der Carbonylierung tertiärer γ -ungesättigter Alkohole tritt eine andere Nebenreaktion (k) auf: Die Bildung größerer Monoolefin-Mengen, deutbar durch Wasserabspaltung aus den γ -ungesättigten tertiären Alkoholen und Hydrierung der entstandenen Diene durch Wasserstoffübertragung. (Die gleichzeitig auftretenden Oxidationsprodukte wurden nicht



untersucht.) Eine verwandte Reaktion beschrieben Nicholson und Shaw^[61], die beim Erhitzen einer wässrigen Allylalkohol-lösung mit katalytischen Mengen RuCl₃ Propen und Acrolein erhielten. (Der Wasserstoff wurde hier durch Oxidation des Allylalkohols zu Acrolein geliefert.)

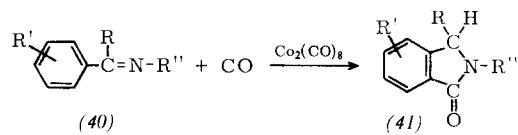


Es sei erwähnt, daß man viele der durch die beschriebene Reaktion nur schlecht darstellbaren Lactone in einer Eintopfreaktion (I) aus ungesättigten Carbonsäureestern, Kohlenmonoxid und Wasserstoff in guten Ausbeuten erhalten kann^[62, 63].

4. Phthalimidine aus Schiffschen Basen^[24, 37, 38] oder aromatischen Nitrilen^[42]

Die Ringschlußreaktion ist nicht auf Ausgangsverbindungen mit einer C=C-Doppelbindung beschränkt, und das in den Ausgangsgleichungen (g) und (h) mit Z bezeichnete Atom muß nicht unbedingt ein Heteroatom sein. Schiffische Basen (40) zum Beispiel, in denen die ungesättigte Bindung eine C=N-Doppelbindung ist und Z ein C-Atom, reagieren in guten Ausbeuten zu Phthalimidinen.

N-Benzylidenanilin (40a) ergibt in 84-proz. Ausbeute 2-Phenylphthalimidin (41a). Auch N-Benzylidenaniline mit Substituenten 1. Ordnung gehen diese Reaktion ein. Enthält das Ausgangsprodukt dagegen Nitrogruppen, so versagt die Reaktion. Offensichtlich wird die Nitro-



gruppe reduziert und es kommt dann zu Folgereaktionen. Ist der aus dem Benzaldehyd stammende aromatische Ring des N-Benzylidenanilins in o-Stellung durch Substituenten 1. Ordnung wie Hydroxy- oder Methoxygruppen substituiert, so sinken die Ausbeuten (siehe

[61] J. K. Nicholson u. B. L. Shaw, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 282.

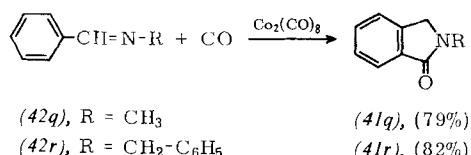
[62] J. Falbe u. F. Korte, Angew. Chem. 74, 900 (1962), Angew. Chem. internat. Edit. 1, 657 (1962).

[63] J. Falbe, N. Hupperts u. F. Korte, Chem. Ber. 97, 863 (1964).

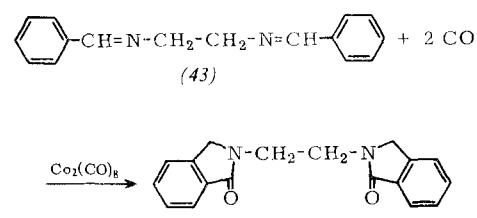
Tabelle 4. Aus Schiffsschen Basen und Kohlenmonoxid in Gegenwart von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gewonnene Phthalimidine

	Substituenten in (40)		R	Substituenten im Phthalimidin (41)	Ausb. [%]	Lit.
	R'	R''				
(a)	H	C ₆ H ₅	H	2-C ₆ H ₅	84	[37]
(b)	H	p-H ₃ CO-C ₆ H ₄	H	2-p-H ₃ CO-C ₆ H ₄	86	[38]
(c)	H	p-HO-C ₆ H ₄	H	2-p-HO-C ₆ H ₄	65	[38]
(d)	H	p-Cl-C ₆ H ₄	H	2-p-Cl-C ₆ H ₄	75	[38]
(e)	H	p-(C ₂ H ₅) ₂ N-C ₆ H ₄	H	2-p-(C ₂ H ₅) ₂ N-C ₆ H ₄	—	[37]
(f)	H	1-Naphthyl	H	2-(1-Naphthyl)	55	[37]
(g)	p-(CH ₃) ₂ N	C ₆ H ₅	H	2-C ₆ H ₅ , 6-(CH ₃) ₂ N	82	[37, 38]
(h)	p-HO	C ₆ H ₅	H	2-C ₆ H ₅ , 6-HO	77	[38]
(i)	p-H ₃ CO	C ₆ H ₅	H	2-C ₆ H ₅ , 6-H ₃ CO	86	[37]
(j)	p-Cl	C ₆ H ₅	H	2-C ₆ H ₅ , 6-Cl	45	[37]
(k)	m-(CH ₃) ₂ N	C ₆ H ₅	H	2-C ₆ H ₅ , 7-(CH ₃) ₂ N	87	[64]
(l)	H	C ₆ H ₅	CH ₃	2-C ₆ H ₅ , 3-CH ₃	61	[37, 38]
(m)	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2-C ₆ H ₅ , 3-C ₆ H ₅	97	[37, 38]
(n)	o-H ₃ CO	C ₆ H ₅	H	2-C ₆ H ₅ , 4-H ₃ CO	18	[38]
(o)	m-H ₃ CO	C ₆ H ₅	H	2-C ₆ H ₅ , 5-H ₃ CO	5	[38]
(p)	m-HO	C ₆ H ₅	H	2-C ₆ H ₅ , 7-OH	77	[64]

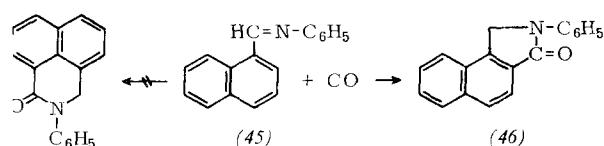
Tab. 4). Auch Schiffische Basen (42) aliphatischer Amine ergeben Phthalimidine wie (41q) und (41r).



Verbindungen mit zwei Phthalimidin-Resten sind ebenfalls auf diese Weise darstellbar; so reagiert 1,6-Diphenyl-2,5-diazahexa-1,5-dien (**43**) zu N,N'-Äthylen-diphthalimidin (**44**).

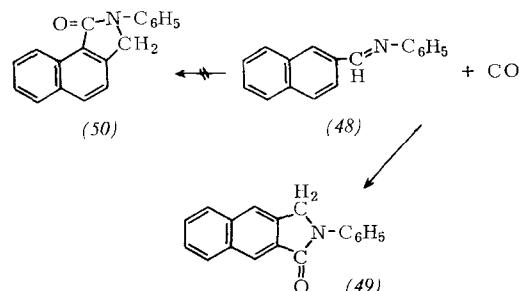


Schiffsche Basen aus Naphthaldehyden reagieren analog. 1-Naphthaldehyd-anil (45) führt zu N-Phenylbenzo[e]phthalimidin (46). Verbindung (47) wurde nicht beobachtet.

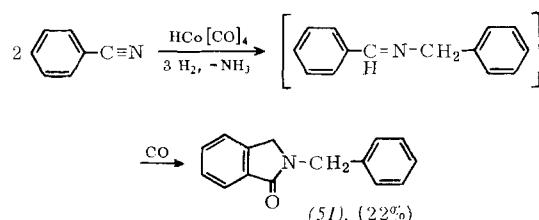


2-Naphthaldehydanil (48) ergibt nicht N-Phenylbenzo[g]phthalimidin (50), sondern ausschließlich N-Phenyl-benzo[f]phthalimidin (49). Auf Grund der Ladungsverteilung ist der Ringschluß in 1-Stellung zu erwarten. Stuart-Briegleb-Kalotten zeigen jedoch, daß dieser Ringschluß sterisch stark behindert, der Ringschluß über die 3-Stellung aber unbehindert ist.

Die Synthese von N-Benzylphthalimidin (51) durch Reaktion von Benzonitril mit Kohlenmonoxid oder



Synthesegas in Gegenwart von Kobaltcarbonylen kann als Spezialfall der Reaktion mit Schiffsschen Basen gelten. Es ist bekannt, daß Nitrile bei der katalytischen Hydrierung intermediär Schiffssche Basen ergeben können^[65]. Aus der Art der Reaktionsprodukte der Nitrilcarbonylierung und der Tatsache, daß mit Synthesegas höhere Ausbeuten als mit reinem Kohlenmonoxid erhalten werden^[29] sowie aus dem Ergebnis, daß bei Zusatz von 1 Mol Benzylamin pro Mol Benzonitril die besten Ausbeuten erhalten werden^[29], kann ziemlich sicher geschlossen werden, daß die Phthalimidin-Bildung auch hier über Schiffssche Basen verläuft.

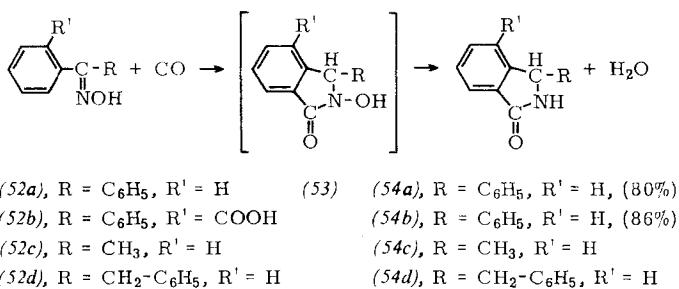


5. Phthalimidine aus aromatischen Ketoximen^[39], Phenylhydrazenen^[28,40], Semicarbazonen^[41] und Azinen^[41]

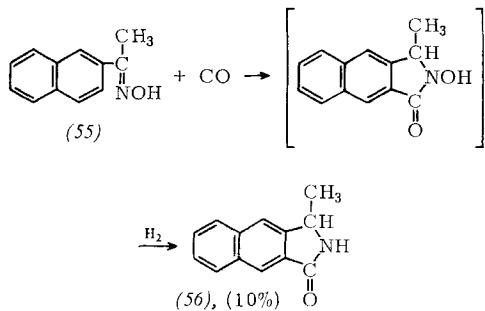
Aromatische Ketoxime wie (52) reagieren mit einem CO/H₂-Gemisch (98,5:1,5) ebenfalls zu Phthalimidinen. Wahrscheinlich entstehen zunächst N-Hydroxy-phthalimidine (53), die dann zu Phthalimidinen (54) hydriert werden. Reaktionen mit Alkyl-arylketoximen wie (52c) und (52d) verlaufen weniger selektiv als

[64] S. Murahashi u. S. Horiie, Annu. Rep. sci. Works, Fac. Sci., Osaka Univ. 7, 89 (1959).

[65] E. N. Zilberman, A. A. Kalugin u. E. M. Perepletchikova, J. allg. Chem. (russ.) 1962, 900, Chem. Abstr. 58, 1337 (1963).



Reaktionen mit Diarylketoximen. Aus Methyl-2-naphthylketoxim (55) wurde neben anderen Reaktionsprodukten das Phthalimidin (56) erhalten. Wie beim 2-Naphthaldehydanil erfolgt auch hier wegen sterischer



Hinderung der Ringschluß in 3-Stellung. Versuche, die N-Hydroxy- oder N-Methoxy-methylphthalimidine herzustellen, schlugen fehl [39]. Es wurden stets nur Phthalimidine erhalten. Offensichtlich wird die N-O-Bindung leicht durch Wasserstoff (CO:H₂ = 98,5:1,5) hydrogenolytisch gespalten.

Auch Phenylhydrazone aromatischer Ketone (siehe Tab. 5) gehen die Ringschlußreaktion ein [28, 40]; allerdings sind die zu erwartenden N-Phenylamino-phthal-

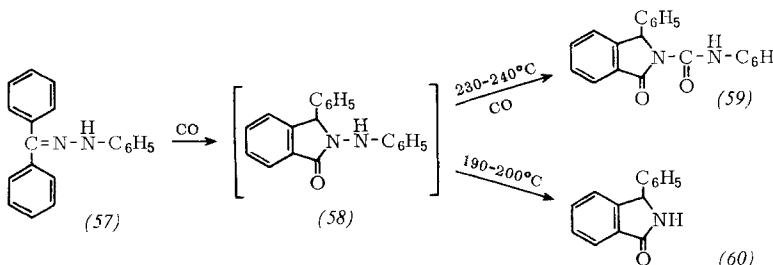
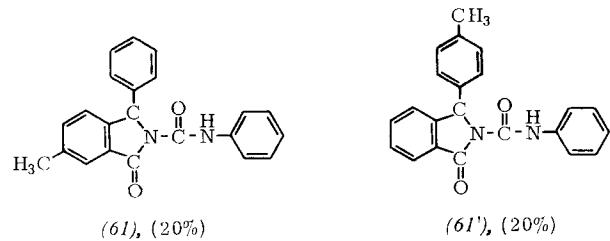


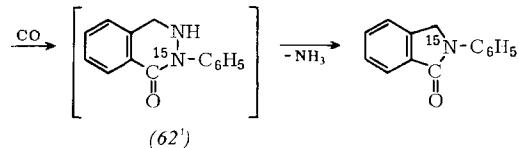
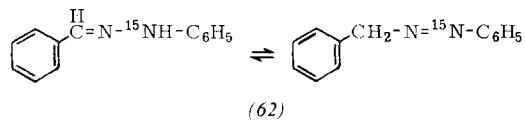
Tabelle 5. Zur Carbonylierung von Phenylhydrazenen aromatischer Ketone in Gegenwart von Co₂(CO)₈ [40].

eingesetztes Keton	Reaktionsprodukt	T [°C]	Ausb. [%]
Benzophenon	3-Phenylphthalimidin (60)	190–200	20
Benzophenon	3-Phenyl-(N'-phenylcarbamoyl)-phthalimidin	210–220	12
	3-Phenylphthalimidin		50
Benzophenon	3-Phenyl-(N'-phenylcarbamoyl)-phthalimidin	230–240	70
4-Methyl-benzophenon	N'-Phenylcarbamoyl-3-(p-tolyl)phthalimidin (61')	230	20
	6-Methyl-3-phenyl-(N'-phenylcarbamoyl)phthalimidin (61)		20
Acetophenon	3-Methyl-(N'-phenylcarbamoyl)-phthalimidin	230	
	3-Methyl-N-phenyl-phthalimidin		

imidine, z.B. (58) aus (57), nicht isolierbar. Bei 190 bis 200 °C wird die N–N-Bindung wie bei den Versuchen mit aromatischen Oximen hydrogenolytisch gespalten. Bei höheren Temperaturen erfolgt statt hydrogenolytischer Spaltung Einschub von Kohlenmonoxid in die N–N-Bindung unter Bildung von N-(N'-Phenylcarbamoyl)phthalimidin (59).



4-Methylbenzophenon-phenylhydrazone liefert zwei isomere Reaktionsprodukte, (61) und (61') [28]. Der Ringschluß erfolgt also nicht ausschließlich am substituierten Ring wie bei den Schiffsschen Basen und den im folgenden beschriebenen Azokörpern, sondern in gleichem Ausmaß auch am unsubstituierten Ring.



Phenylhydrazone aromatischer Aldehyde ergeben ebenfalls Phthalimidine (vgl. Tab. 6) [28, 40]. Mit Hilfe ¹⁵N-markierter Verbindungen, z.B. (62), konnte nachge-

wiesen werden, daß sich im Indazol ein ursprünglich direkt an den Phenylrest des Phenylhydrazons gebundene Stickstoffatom wiederfindet.

Während in Phenylhydrazenen aromatischer Ketone die C=N-Doppelbindung infolge Konjugation zu den beiden aromatischen Ringen gemäß ihrer ursprünglichen Lage reagiert, liegen Phenylhydrazone aromatischer Aldehyde – ähnlich wie Phenylhydrazone aliphatischer Aldehyde oder Ketone [66] – teilweise in der tautomeren Azoform vor. – Offenbar reagieren die Phenylhydrazone aromatischer Aldehyde in der Azoform mit Kohlenmonoxid. Die zu erwartenden Sechsring-Heterocyclen, z.B. (62'), werden allerdings nicht gefaßt. Ein Stickstoffatom wird hydrogenolytisch durch

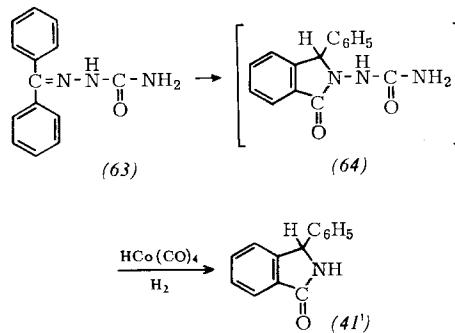
[66] R. O'Connor, J. org. Chemistry 26, 4375 (1961).

Tabelle 6. Zur Carbonylierung von Phenylhydrazenen aromatischer Aldehyde in Gegenwart von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [28].

Ausgangsverbindung	Reaktionsprodukt	T [°C]	Ausb. [%]
Benzaldehydphenylhydrazone	N-Phenylphthalimidin	230–240	50
Benzaldehyd-(m-tolyl)hydrazone	N-(m-tolyl)phthalimidin	230	20
1-Naphthaldehydphenylhydrazone	2-Phenyl-benzo[e]-isoindol-1-on	230–235	

Wasserstoff-Übertragung aus dem Ausgangsprodukt oder dem Lösungsmittel als Ammoniak herausgespalten.

Semicarbazone aromatischer Ketone reagieren ebenfalls zu Phthalimidinen [41]. Die zu erwartenden N-

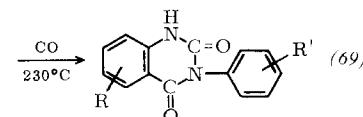
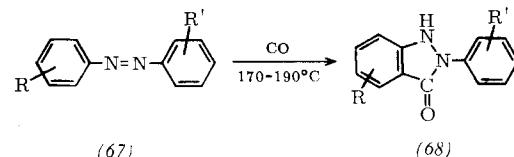


Ureido-phthalimidine, z.B. (64), sind auch in diesem Falle nicht isolierbar, da offensichtlich hydrogenolytische Spaltung eintritt. Die Carbonylierung dürfte jedoch nicht ausschließlich am unveränderten Semicarbazone erfolgen. Benzophenonsemicarbazone wie (63) zerersetzen sich nämlich oberhalb ihres Schmelzpunktes zu

umsetzung von Benzhydrol-semicarbazonen, hier (66), beobachtet, die wiederum in guten Ausbeuten zu Phenylphthalimidinen reagieren [41].

6. Indazolone und 2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinazoline aus Azobenzolen [43,44]

Aromatische Azoverbindungen ergeben mit Kohlenmonoxid Indazolone. Bei höheren Temperaturen reagieren die Indazolone in einer CO-Einschubreaktion zu 2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinazolinen weiter.



So erhält man aus Azobenzolen (67) zwischen 170 und 190 °C 2-Phenylindazolone (68) (vgl. Tab. 7), die sich bei 220 bis 230 °C unter weiterer CO-Aufnahme zu 2,4-Dioxo-3-phenyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolinen (69)

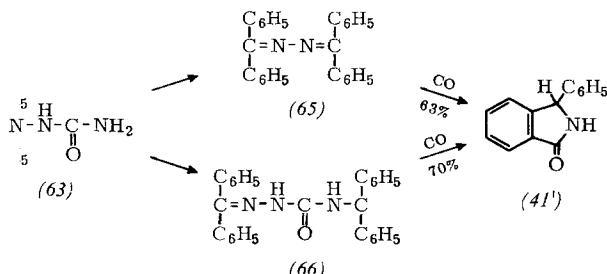
Tabelle 7. Umsetzung von Azobenzolen mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

(67) mit R (R' = H)	Reaktionsprodukt (68)	Ausb. [%]	Lit.
(a) H	2-Phenylindazolone	55	[43, 44]
(b) p-CH ₃	5-Methyl-2-phenylindazolone	35	[44]
(c) p-Cl	5-Chlor-2-phenylindazolone	24	[44]
(d) p-(CH ₃) ₂ N	5-Dimethylamino-2-phenylindazolone	80	[44]

Tabelle 8. Reaktionsprodukte der Umsetzung von Azobenzolen mit Kohlenmonoxid bei Temperaturen > 200 °C in Gegenwart von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

(67) mit R	R'	substituierte 2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinazoline (69)	Ausb. [%]	Lit.
(a) H	H	3-Phenyl-6-methyl-2-phenyl-4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinazoline	65	[44]
(b) p-CH ₃	H	6-Methyl-3-phenyl-4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinazoline	36	[44]
(c) p-Cl	H	6-Chlor-3-phenyl-4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinazoline	45	[43]
(d) p-(CH ₃) ₂ N	H	6-Dimethylamino-3-phenyl-4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinazoline	18	[44]
(e) m-CH ₃	H	7-Methyl-3-phenyl-4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinazoline	26	[44]
(f) p-CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	6-Methyl-3-(p-tolyl)-4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinazoline	40	[44]
(g) p-Cl	p-Cl-C ₆ H ₄	6-Chlor-3-(p-chlorophenyl)-4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinazoline	17	[44]
(h) p-CH ₃	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	6-Methoxy-3-(p-methoxyphenyl)-4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinazoline	28	[44]

Benzophenonazinen wie (65) [67], die nach Rosenthal [41] in guter Ausbeute mit Kohlenmonoxid zu Phthalimidinen wie (41') reagieren. Es wurde ebenfalls die Bil-



[67] W. Borsche u. C. Merkowitz, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 3180 (1904).

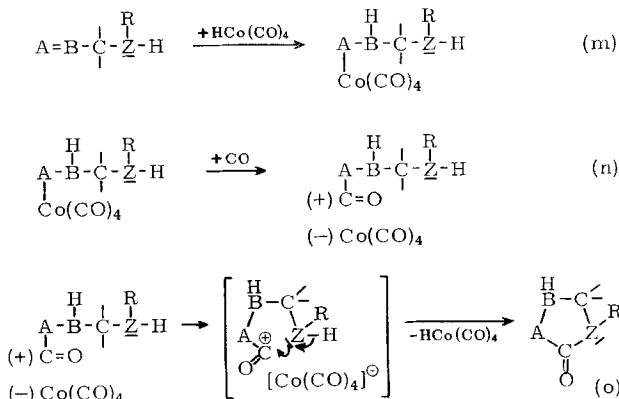
umsetzen. Azobenzole mit Substituenten 1. Ordnung reagieren analog. Ist nur ein aromatischer Ring substituiert, so erfolgt der Ringschluß stets am substituierten Ring. Azobenzole mit Substituenten 2. Ordnung geben keine Ringschlußreaktionen [38]. (Eine Deutung hierfür wird in Kap. D gegeben.)

Die Weiterreaktion der Indazolone (68) durch CO-Einschubreaktion kann als Analogie zur Bildung von N,N'-Dibenzylharnstoff aus Hydrazobenzol und Kohlenmonoxid [24] aufgefaßt werden. Die 2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinazoline (69) können in einer Eintopfreaktion erhalten werden, wenn man die Azobenzole bei Temperaturen über 200 °C umsetzt [43, 44] (siehe Tab. 8).

D. Zum Mechanismus der Ringschlußreaktion

Die besprochenen Reaktionen rechtfertigen die Annahme, daß die eigentlichen Katalysatoren nicht die Übergangsmetallcarbonyle, sondern die entsprechenden Hydrogen-metallcarbonyle sind. Einmal deshalb, weil nur die zur Hydrogen-metallcarbonyl-Bildung befähigten Metalle wie Kobalt, Rhodium und Eisen als Katalysatoren wirken [33, 35, 36, 38], während etwa Nickel [33, 38] völlig versagt; zum anderen ist bekannt, daß Kobalt-, Rhodium- und Eisencarbonyle Alkoholen, Aminen und selbst den weit weniger reaktiven Cycloparaffinen unter den angewendeten Reaktionsbedingungen Wasserstoff entreißen können und Hydrogenmetallcarbonyle bilden [26, 28, 38, 68]. Ferner konnte gezeigt werden, daß ungesättigte Säureamide mit stöchiometrischen Mengen Hydrogen-tetracarbonyl-kobalt bereits bei -30 bis -20 °C unter Ringschluß zu Imiden reagieren, während mit Co₂(CO)₈ unter diesen Bedingungen keine Reaktion eintritt [45].

Der dreistufige Mechanismus (m)–(n)–(o) steht in Einklang mit den experimentellen Resultaten. Primärsschritt ist die Addition des Hydrogen-metallcarbonyls an die Doppelbindung der Ausgangsverbindung (m). Hydrogen-tetracarbonyl-kobalt reagiert zwar in wäßrigem Medium stark sauer [69–74], in gasförmigem Hydrogen-tetracarbonyl-kobalt hat der Wasserstoff jedoch Hydridcharakter [75–78]; die Natur des Katalysators hängt also auch vom Lösungsmittel ab. Bereits Heck und Breslow haben darauf hingewiesen, daß die Art der Addition des Hydrogen-metallcarbonyls auch wesent-



[68] W. Hieber, Chemie 55, 7 (1942).

[69] A. A. Blanchard, Chem. Reviews 21, 19 (1937).

[70] W. Hieber u. E. Fack, Z. anorg. allg. Chem. 236, 83, 106 (1938).

[71] W. Hieber u. W. Hübel, Z. Naturforsch. 7b, 322 (1952).

[72] W. Reppe, Liebigs Ann. Chem. 582, 122 (1953).

[73] H. W. Sternberg, J. Wender, R. A. Friedel u. M. Orchin, J. Amer. chem. Soc. 75, 2717 (1953).

[74] W. Hieber u. W. Hübel, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 235 (1957).

[75] W. F. Edgell u. G. Gallup, J. Amer. chem. Soc. 77, 5762 (1955).

[76] W. F. Edgell u. G. Gallup, J. Amer. chem. Soc. 78, 4188 (1956).

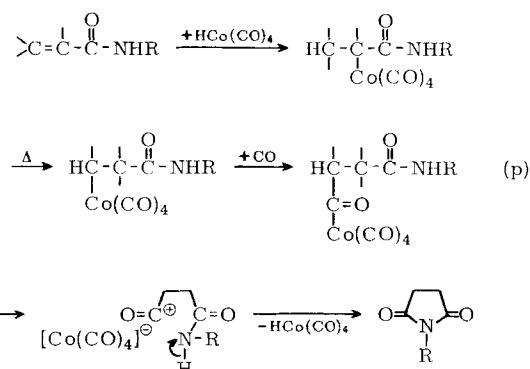
[77] W. F. Edgell, C. Magee u. G. Gallup, J. Amer. chem. Soc. 78, 4185 (1956).

[78] F. A. Cotton u. G. Wilkinson, Chem. and Ind. 1956, 1305.

lich von der Elektronenkonfiguration des Substrats bestimmt wird [25]. In den beschriebenen Beispielen dürfen die Hydrogen-carbonyle vorzugsweise in der Hydridform reagieren. Damit wird verständlich, daß ihre Addition an die Doppelbindung ungesättigter Amine und Alkohole in aromatischen Lösungsmitteln vorzugsweise zu endständigen Metallverbindungen führt.

Auch die Anlagerung der Hydrogen-metallcarbonyle an Schiffsche Basen, Oxime, Azoverbindungen, Phenylhydrazone, Semicarbazone und Azine läßt sich anhand polarer Strukturen verstehen. Wird die Elektronendichte am C-Atom der C=N-Doppelbindung der Schiffschen Base durch Methylsubstitution erhöht, so sinken die Ausbeuten an Ringschlußprodukt, wird die Elektronendichte durch Phenylsubstitution erniedrigt, so werden die überhaupt höchsten Ausbeuten erzielt.

Bei ungesättigten Säureamiden dagegen ist infolge der elektronensaugenden Carbamoylgruppe eine Anlagerung des Hydridions an das β-C-Atom und damit eine Metallbindung in α-Stellung zu erwarten (Gl. (p) oben), in Analogie zum Verhalten ungesättigter Ester, welche



bei 50 bis 70 °C zu α-Co-substituierten Verbindungen [25, 63, 79] reagieren, die mit CO und dann mit Wasserstoff oder Alkoholen zu den entsprechenden α-Formylcarbonsäureestern bzw. Malonsäurediestern führen. Bei 110–150 °C werden jedoch aus den gleichen Ausgangsprodukten β-substituierte Carbonsäureester gebildet [62, 63] (siehe Gl. (p) unten). Bei längerkettigen Verbindungen treten sogar ω-substituierte Verbindungen auf, d. h. die intermediären Co-Verbindungen isomerisieren und der Metallsubstituent wandert gegen das Kettenende. Eine Parallele zu diesen Resultaten findet sich in den Isomerisierungen von Bor- [80–85], Silicium- [86–88] und Aluminium-Alkylverbindungen [89].

[79] F. Piacenti, P. Pino u. P. L. Bertolaccini, Chim. e Ind. (Milano) 44, 600 (1962).

[80] H. C. Brown u. B. C. Subba Rao, J. org. Chemistry 22, 1137 (1957).

[81] H. C. Brown u. B. C. Subba Rao, J. Amer. chem. Soc. 81, 6434 (1959).

[82] H. C. Brown u. G. Zweifel, J. Amer. chem. Soc. 82, 1504 (1960).

[83] H. C. Brown u. M. V. Bhatt, J. Amer. chem. Soc. 82, 2074 (1960).

[84] H. C. Brown u. A. W. Moerikofer, J. Amer. chem. Soc. 83, 3417 (1961).

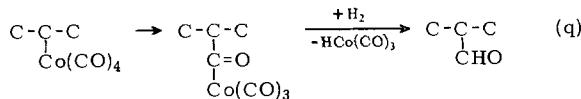
[85] H. C. Brown: Hydroboration. W. A. Benjamin, Inc. Publishers, New York 1962, S. 140–147.

[86] J. L. Speier, J. A. Webster u. G. H. Barnes, J. Amer. chem. Soc. 79, 974 (1957).

Bei längerkettigen Verbindungen kann auch vor der eigentlichen Carbonylierung die Doppelbindung wandern. Für diese Isomerisierungen wurden verschiedene Mechanismen [46–57, 89a, 89b] vorgeschlagen, unter anderem eine Allylwasserstoffwanderung über einen Übergangszustand.

Die bei der Addition des Hydrogen-metallcarbonyls resultierende Metall-Alkylverbindung muß allerdings hypothetisch bleiben. Es ist bisher nie gelungen, derartige Kobalt-Alkylverbindungen bei der Addition von Hydrogen-tetracarbonyl-kobalt an die ungesättigten Verbindungen sicher nachzuweisen [25, 27].

Bei der Untersuchung des Hydroformylierungsmechanismus wurde auch die Umlagerung von Alkyl-tetracarbonyl-kobalt-Verbindungen in Acyltricarbonyl-kobalt-Verbindungen ohne CO-Aufnahme aus der Gasphase diskutiert [25] (siehe Gl. (q)). Mit Wasserstoff oder Alkoholen sollte dabei $\text{HCo}(\text{CO})_3$ gebildet werden, das entweder als solches katalytisch in den Prozeß eingreift oder aber durch CO-Aufnahme aus der Gasphase wieder in $\text{HCo}(\text{CO})_4$ übergeführt wird [25, 27]. Ein so



oder ähnlich ablaufender Mechanismus ist nicht mit Sicherheit auszuschließen; die hohen angewendeten CO-Drücke machen allerdings einen Verlauf über das Hydrogen-tetracarbonyl-kobalt wahrscheinlicher.

Der letzte Schritt der Reaktion (unter gleichzeitiger Rückbildung des Hydrogen-metallcarbonyls) ist der Ringschluß infolge des Elektronenüberschusses am Atom Z durch nucleophilen Angriff am Acyl-Kation, wobei gleichzeitig der an Z gebundene Wasserstoff als Proton vom $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ -Anion übernommen wird. Der Einfluß der Elektronendichte am Atom Z für den Ringschluß lässt sich an den experimentellen Befunden leicht ablesen. So werden z. B. mit Methylallylamin oder N-Methylacrylamid bessere Ausbeuten erhalten als mit den Phenylhomologen [33, 35].

Ebenso ergeben die aus p- oder m-Dimethylamino- sowie p- oder m-Methoxybenzaldehyd erhaltenen Schiffsschen Basen, z. B. (70), oder die analogen Azo-verbindungen höhere Ausbeuten [38] als die unsubstituierten Verbindungen, was sicherlich auf den induktiven Substituenteneffekt und die damit verbundene höhere Elektronendichte im aromatischen System zurückzuführen ist.

Nur ein Experiment scheint gegen den vorgeschlagenen Mechanismus zu sprechen, nämlich die Reaktion der Schiffsschen Base des 2-Naphthaldehyds [38]. Der Ringschluß erfolgt hier, entgegen den Erwartungen, nicht am C-Atom Nr. 1, sondern am C-Atom Nr. 3; auf die hier besonderen sterischen Ge-

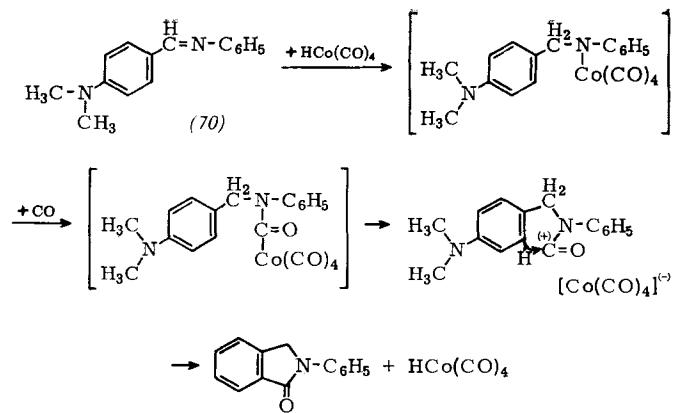
[87] J. C. Saam u. J. L. Speier, J. Amer. chem. Soc. 80, 4104 (1958).

[88] T. G. Sellin u. R. West, J. Amer. chem. Soc. 84, 1863 (1962).

[89] F. Asinger, B. Fell u. R. Janssen, Chem. Ber. 97, 2515 (1964).

[89a] H. Höver, H. Mergard u. F. Korte, Liebigs Ann. Chem. 585, 89 (1965).

[89b] F. Korte u. H. Höver, Tetrahedron 1965, 1287.



gebenheiten wurde jedoch bereits in Abschnitt C.4 hingewiesen.

Ein früher von *Horiie* und *Murahashi* [24] für die Carbonylierung Schiffsscher Basen und Azoverbindungen und von *Rosenthal* [28] für die Carbonylierung von Phenylhydrazen angenommener Mechanismus ist später widerlegt worden. Danach sollte $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms zu einer π -Verbindung reagieren, aus der unter CO-Einschub eine ungesättigte Co-Acyl-Verbindung mit vierbindigem Stickstoff entsteht, die dann in einer Mehrzentren-Reaktion zum Ringschluß führt, wobei das o-ständige aromatische H simultan auf die $\text{C}=\text{N}$ - oder $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung übertragen wird. *Rosenthal* und *Gervay* [29] haben bei der Reaktion von Nitrilen mit CO, H_2 und D_2 jedoch später gezeigt, daß der Ringschluß nicht mit simultaner ortho-Übertragung von Wasserstoff auf die Doppelbindung verläuft.

E. Grenzen der Ringschlußreaktion

Eine Reihe von Verbindungen der Strukturformeln $\text{A}=\text{B}-\text{C}-\text{Z}-\text{H}$ und $\text{A}=\text{B}-\text{C}-\text{C}-\text{Z}-\text{H}$ reagieren nicht nach dem Schema (g) oder (h). So ergeben ungesättigte Thiole nur Spuren an Thiolactonen, hauptsächlich aber polymere Produkte [90]. Dies überrascht nicht, da ungesättigte Thiole für ihre thermische Instabilität bekannt sind [91]. Thiole gehen ferner eine Reihe anderer Reaktionen mit Kohlenmonoxid ein [92]. Außerdem bilden Schwefelverbindungen mit dem Carbonylkatalysator starke Komplexe [93–101a].

Acrylsäure und Methacrylsäure polymerisieren unter den für die Ringschlußreaktion notwendigen Bedingungen [90]; längerkettige ungesättigte Säuren, z. B. (71),

[90] J. Falbe u. H. J. Schulze-Steinen, unveröffentlicht.

[91] J. v. Braun u. T. Plate, Chem. Ber. 67, 281 (1934).

[92] H. E. Holmquist u. J. E. Carnahan, J. org. Chemistry 25, 2240 (1960).

[93] V. Macho, Slow. Techn. Hochschule Bratislava, 1961.

[94] V. Macho, Chem. Zvesti 15, 181 (1961).

[95] L. Markó, G. Bor u. E. Klumpp, Chem. and Ind. 1961, 1491.

[96] L. Markó, G. Bor u. G. Almasy, Chem. Ber. 94, 847 (1961).

[97] L. Markó, G. Bor, E. Klumpp, B. Markó u. G. Almasy, Chem. Ber. 96, 955 (1963).

[98] L. Markó, G. Bor u. E. Klumpp, Angew. Chem. 75, 248 (1963), Angew. Chem. internat. Edit. 2, 210 (1963).

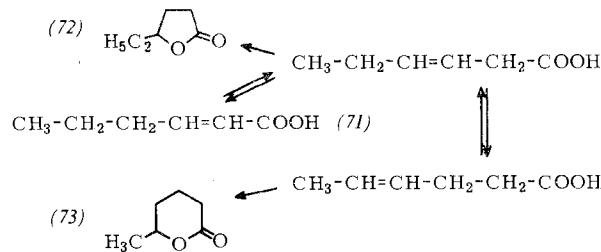
[99] E. Klumpp, L. Markó u. G. Bor, Chem. Ber. 97, 926 (1964).

[100] S. A. Khattab u. L. Markó, Acta chim. Acad. Sci. hung. 45, 471 (1964).

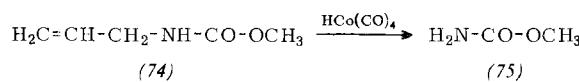
[101] L. Markó u. G. Bor, J. org. Chemistry 30, 162 (1965).

[101a] J. Laky, P. Szabó u. L. Markó, Acta chim. Acad. Sci. hung. 46, 247 (1965).

isomerisieren und ergeben dann durch intramolekulare Addition der Carboxylgruppen an die Doppelbindung Lactone wie (72) und (73).



Ungesättigte Sulfonamide werden bei den für die Ringschlußreaktion gebräuchlichen Temperaturen unverändert zurückgewonnen; oberhalb 300°C tritt Zersetzung ein^[90]. Allylharnstoffe ergeben durch thermische Zersetzung eine Vielzahl von Produkten^[45]. Allylurethane wie (74) reagieren unter hydrogenolytischer Spaltung der C–N-Bindung zu Carbamaten (75) und einer Vielzahl nicht identifizierter Produkte^[45].



Die Reaktion aliphatischer Aldoxime verläuft nicht analog der aromatischen Ketoxime, sondern es tritt Beckmannsche Umlagerung zu Carbonsäureamiden ein. *Murahashi*^[38] beschrieb, daß diese Beckmannsche Umlagerung in Gegenwart von Hydrogen-metallcarbonylen auf aromatische Aldoxime beschränkt ist, während aliphatische Aldoxime hydriert werden. Es konnte jedoch später gezeigt werden, daß auch aliphatische Aldoxime nach Beckmann umlagern. So ergab Butyraldehyd-oxim 38 % Butyramid neben 23 % 2-Propyl-3,5-diäthylpyridin^[102].

Allyl-malonsäurediäthylester, Allyl-acetessigester und Allyl-cyanessigester ergeben keine cyclischen Ketone; es werden stets nur Verschiebungen von Doppelbindungen und durch Wasserstoffübertragung verursachte Hydrierungen beobachtet^[90]. Während im Falle ungesättigter Thiole, Säuren, Urethane, Harnstoffe und Aldoxime Nebenreaktionen für das Nichtgelingen der Reaktion verantwortlich gemacht werden müssen, ist für die drei vorstehend genannten Allyl-Verbindungen offensichtlich die verringerte Elektronendichte am Atom Z (siehe Abschn. D) und der damit nicht mehr mögliche nucleophile Angriff auf das Kobaltacyliumkation die tiefere Ursache für das Versagen der Reaktion.

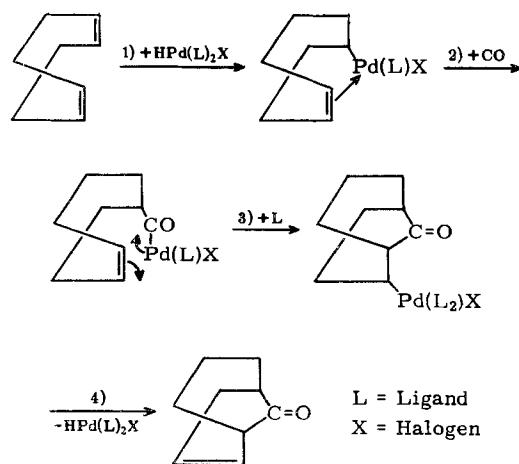
F. Nachtrag

Einige Monate nach Abfassung dieser Arbeit publizierten *Brewis* und *Hughes*^[103] über eine verwandte Reaktion:

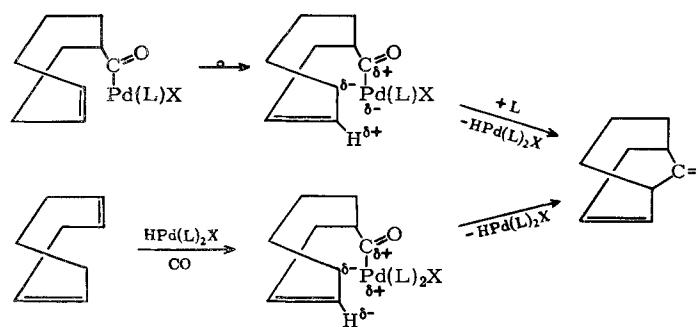
1,5-Cyclooctadien reagiert in Tetrahydrofuran bei 180°C und einem CO-Druck von 1000 atm in Gegenwart von 1 % Di-jodo-bis(triethylphosphin)palladium(II) zu Bicyclo[3.3.1]-non-2-en-9-on in 40- bis 45-proz. Ausbeute; außerdem wird 1,3-Cyclooctadien in 45- bis 50-proz. Ausbeute erhalten.

[102] J. Falbe u. F. Korte, Brennstoff-Chem. 46, 276 (1965).

[103] S. Brewis u. P. R. Hughes, Chem. Commun. 1966, 6.



Die Autoren schlagen den Reaktionsverlauf 1)–4) vor. Dieser entspricht in Stufe 1) und 2) dem in unserer Arbeit vorgeschlagenen Ringschluß-Mechanismus. Das Auftreten von 1,3-Cyclooctadien zeigt, daß hier Isomerisierungen eintreten und läßt es nicht ausgeschlossen erscheinen, daß anstatt der Schritte 3) und 4) der nach Gl. (m) bis (o) (Abschn. D) vorgeschlagene Mechanismus gemäß Schritt 5) abläuft.



G. Arbeitsvorschriften

Succinimid (2) aus Acrylamid^[33]

760 g Acrylamid, stabilisiert durch 7 g Hydrochinon, und 60 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden in 5 l Tetrahydrofuran gelöst und in einem 10-l-Magnethubrührautoklaven unter 160 atm CO innerhalb von 1 Std. auf 200°C erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird CO bis zu einem bleibenden Druck von 300 atm nachgedrückt und das Reaktionsgemisch weitere 2 Std. gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das überschüssige CO abgeblasen und das Reaktionsgut in einem 10-l-Kolben ca. 1 Std. unter ständigem Durchleiten von Stickstoff unter Rückfluß erhitzt, um restliches CO zu entfernen und den Kobalt-Katalysator zu zerstören. Die Zersetzungsprodukte des Katalysators werden abgesaugt, das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt im Vakuum fraktioniert destilliert.

Ausb.: 864 g (82 %); $\text{Kp} = 122\text{--}127^\circ\text{C}/0,6 \text{ Torr}$; $\text{Fp} = 125^\circ\text{C}$.

N-Methylsuccinimid (4a) aus N-Methylacrylamid^[33]

54 g N-Methylacrylamid, gelöst in 250 g thiophenfreiem Benzol, werden in Gegenwart von 7,5 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in einem Magnethubrührautoklaven bei 200°C und einem CO-Druck von 300 atm carbonyliert. Nach 4 Std. wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das überschüssige Kohlenmonoxid abgeblasen. Zur restlosen Zerstörung des Kobalt-Katalysators wird das Reaktionsgut 1 Std. im Stickstoffstrom unter

Rückfluß zum Sieden erhitzt und anschließend filtriert. Benzol wird im Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt über eine Glockenbrücke destilliert.

Ausb.: 67,5 g (94 %); Kp = 90–100 °C/1–2 Torr; Fp = 68–69 °C.

2-Pyrrolidon aus Allylamin^[35]

50 g Allylamin und 2,9 g Co₂(CO)₈, gelöst in 250 ml Benzol, werden in einem 0,5-l-Magnethubrührautoklaven unter 150 atm CO auf 280 °C erhitzt. Danach wird der CO-Druck auf 300 atm erhöht und das Reaktionsgut weitere 2 Std. gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das überschüssige CO abgeblasen. Zur Zerstörung des Kobalt-Katalysators wird das Reaktionsgemisch ca. 30 min in einem Stickstoffstrom unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und anschließend Benzol und nicht umgesetztes Allylamin abdestilliert. Der Allylamin-Gehalt der benzolischen Lösung wird gaschromatographisch bestimmt, er entspricht einem Umsatz von 87 %. Die Destillation des Rohproduktes ergibt 39 g 2-Pyrrolidon (52 %); Kp = 120–122 °C.

N-Methylpyrrolid-2-on aus N-Methyl-allylamin^[35]

100 g N-Methylallylamin, 33 g Co₂(CO)₈ und 500 g Benzol werden in einem 1-l-Magnethubrührautoklaven unter 150 atm CO auf 250 °C erhitzt. Dann wird CO bis zum Enddruck von 300 atm nachgedrückt und das Reaktionsgemisch weitere 2 Std. gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird überschüssiges CO abgeblasen, die Zersetzungspunkte des Katalysators abgesaugt und Benzol abdestilliert. Das zurückbleibende Rohprodukt wird im Vakuum fraktioniert destilliert.

Ausb.: 109 g (78 %); Kp = 76–78 °C/10 Torr; n_D²⁰ = 1,4690. Als Nebenprodukt werden 4 g (3 %) N-Methyl-N-allylformamid erhalten.

α,β,β-Trimethyl-γ-butyrolacton (30a) und γ,γ-Dimethyl-δ-valerolacton (31a) aus 2,2-Dimethyl-3-buten-1-ol^[36]

30 g 2,2-Dimethyl-3-buten-1-ol, 3,5 g Co₂(CO)₈ und 130 ml Benzol werden in einem 0,5-l-Magnethubrührautoklaven unter 150 atm CO auf 240 °C erhitzt und anschließend CO bis zu einem Enddruck von 300 atm nachgedrückt. Durch eine in die Flüssigkeitsphase eintauchende Stahlkapillare werden in Abständen von ca. 30 min Proben entnommen, die gaschromatographisch analysiert werden. Wenn so kein Ausgangsprodukt mehr nachzuweisen ist, wird der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt und überschüssiges CO abgeblasen. Zur Zerstörung des Katalysators wird das Reaktionsgemisch anschließend 1 Std. im Stickstoffstrom unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Danach werden die Zersetzungspunkte abgesaugt und Benzol abdestilliert. Das zurückbleibende Rohprodukt wird im Vakuum destilliert (Kp = 75–125 °C/10 Torr). Die gaschromatographische Analyse dieser Fraktion (29 g) ergab α,β,β-Trimethyl-γ-butyrolacton (51 %) und 18 % γ,γ-Dimethyl-δ-valerolacton (14 %). Beide Lactone können durch präparative Gaschromatographie über Apiezon L auf Chromosorb R (42/60 mesh) getrennt werden.

2-Phenylphthalimidin (41a) aus Benzylidenanilin^[37]

20 g Benzylidenanilin, 1,0 g Co₂(CO)₈ und 100 g Benzol werden in einem 0,4-l-Autoklaven mit Silberauskleidung unter 200 atm CO 1 Std. unter ständigem Rühren auf 325 °C erhitzt. Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Reaktionsprodukt (111,5 g) filtriert. Es werden 17,5 g festes 2-Phenylphthalimidin isoliert; durch Einengen der benzolischen Lösung werden weitere 1,7 g gewonnen.

Ausb.: 19,2 g (83 %); Fp = 163–164 °C.

N-Phenylphthalimidin (41a) aus Benzaldehyd-phenylhydrazon^[28]

8 g Benzaldehyd-phenylhydrazon in Benzol werden in einem 0,28-l-Schüttelautoklaven 2,2 Std. unter einem CO-Druck von 250 atm bei 230–240 °C in Gegenwart von Co₂(CO)₈ carbonyliert. Die Druckabnahme bei 20 °C beträgt 6,3 atm. Nach Beendigung der Reaktion wird 1 g eines schwarzblauen Organokobalt-Komplexes abfiltriert und der Katalysator durch Erhitzen auf 70 °C zerstört. Die Lösung wird erneut filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird zweimal aus Äthanol umkristallisiert; man erhält 4,2 g (= 50 %) an N-Phenylphthalimidin (Fp = 166,5–167,5 °C).

3-Phenylphthalimidin (54a) aus Benzophenonoxim^[39]

14,1 g (0,07 Mol) Benzophenonoxim plus 7 g (0,02 Mol) Co₂(CO)₈ und 25 ml thiophenfreies Benzol werden in einem mit Glas ausgekleideten Autoklaven vorgelegt und bis 145 atm mit einem CO/H₂-Gemisch (98,5:1,5) beschickt. Nach Erhitzen auf 250 °C steigt der Druck auf 285 atm. Nach 6 Std. wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Kobalt-Katalysator wird durch Erhitzen unter Rückfluß (70–80 °C) zerstört und das Benzol im Vakuum abdestilliert. Der feste Rückstand wird dreimal mit je 100 ml Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers werden 2 g einer grünen sirupösen Masse erhalten, deren Schmelzpunkt bei etwa –10 °C liegt. Der restliche Rückstand wird mit heißem Chloroform extrahiert und liefert 11,6 g (80 %) 3-Phenylphthalimidin. Nach Umkristallisation aus Äthanol hat das Produkt einen Schmelzpunkt von 218–220 °C.

3-Phenyl-2-(N'-phenylcarbamoyl)phthalimidin (59) aus Benzophenon-phenylhydrazon^[40]

Eine Lösung von 7 g (0,023 Mol) Benzophenon-phenylhydrazon und 2 g Co₂(CO)₈ (0,006 Mol) in 50 ml wasserfreiem Benzol wird unter einem CO-Druck von 140 atm gesetzt. Unter ständigem Rühren wird dann 190 min auf 230 bis 240 °C erhitzt. Den Autoklaven lässt man (etwa über Nacht) abkühlen und bläst dann das überschüssige Gas ab. Das Reaktionsprodukt besteht aus einer dunkelbraunen Lösung und 6 g (= 71 %) einer festen, gelben Substanz, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus 75-proz. Essigsäure reines 3-Phenyl-(N'-phenylcarbamoyl)phthalimidin in Form weißer Nadeln ergibt (Fp = 211–214 °C).

2-Phenylindazolon (68a) aus Azobenzol^[44]

5 g Azobenzol, 1 g Co₂(CO)₈ und 25 ml Benzol werden in einen 0,1-l-Edelstahlautoklaven gebracht. Unter einem CO-Druck von 150 atm wird auf 180–190 °C erhitzt. Der Autoklav wird 4 Std. geschüttelt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus der benzolischen Lösung fallen ca. 3 g festes Produkt aus. Aus dem Filtrat können nach Zerstören des Katalysators und Entfernen des Benzols 1,5 g Azobenzol wiedergewonnen werden. Die feste Substanz wird mit 5-proz. wässriger NaOH-Lösung behandelt und filtriert. Der in der NaOH-Lösung unlösliche Anteil besteht hauptsächlich aus Diphenylarnstoff (0,65 g = 16 %, Fp = 240 °C) und einer geringen Menge des Lactons der 2-(3-Hydroxyindazol-2-yl)-benzoësäure (Fp = 296 °C). Die alkalische Lösung wird mit HCl oder H₂SO₄ oder durch Einleiten von CO₂ angesäuert. Es fällt ein weißes kristallines Produkt aus. Dieses wird abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Dabei bleiben 0,8 g (17,5 %) des in Alkohol unlöslichen Chinazolons zurück. Aus der alkoholischen Lösung kristallisieren 2,8 g 2-Phenylindazolon aus (49,1 %), in farblosen Nadeln (Fp = 204 °C).

**3-Phenyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin (69a)
aus Azobenzol^[44]**

Eine Mischung von 5 g Azobenzol, 2 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 45 ml Benzol wird bei 150 atm CO 30 min auf 220–230 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fallen aus der Lösung 5,2 g einer kristallinen Substanz aus, die abfiltriert werden. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, um den Katalysator thermisch zu zersetzen. Die anorganischen Bestandteile werden abfiltriert und die Lösung enthält danach 0,1 g 2-(3-Hydroxyindazol-2-yl)benzoësäure-lacton. Die Kristalle werden mit einer 5-proz. wäßrigen

NaOH -Lösung behandelt. 0,7 g (= 12,1 %) der Festsubstanz sind darin unlöslich (Diphenylharnstoff). Die restliche Substanz kann aus der Lösung durch Ansäuern mit CO_2 , HCl oder H_2SO_4 als weißes kristallines Produkt gefällt werden und ergibt 3-Phenyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin ($\text{Fp} = 275^\circ\text{C}$).

Herrn Prof. Dr. F. Korte danke ich für Anregungen und förderndes Interesse, den Herren Dr. H. Beecken, Dr. D. Scharf und Dr. H. J. Schulze-Steinen für Diskussionen während der Abfassung des Manuskripts.

Eingegangen am 4. Juni 1965 [A 510]

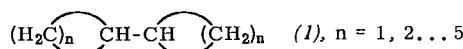
ZUSCHRIFTEN

Die Konformationen von trans-1,2-Dicyclopropyläthylen und Vinylcyclopropan

Von Prof. Dr. W. Lüttke und Dipl.-Chem. A. de Meijere

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

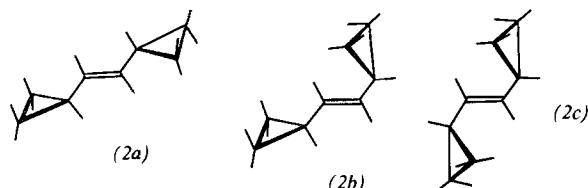
Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen^[1] über die Rotationsisomerie des 1,3-Butadiens und der niederen



Bicycloalkyle (1) interessierte die Frage, wie sich Vinylcyclopropan, das Zwischenglied zwischen dem 1,3-Butadien [(1), n = 1] und dem Bicyclopentyl [(1), n = 2], in Bezug auf seine Konformation verhält.

Für eine schwingungsspektroskopische Untersuchung dieser Frage ist das Vinylcyclopropan selbst nicht geeignet, weil sich die denkbaren Konformeren des Moleküls (s-trans-, s-cis- und gauche-Formen) in ihrer Symmetrie und damit ihren Schwingungsauswahlregeln nicht genügend unterscheiden (Punktgruppen: C_s , C_s bzw. C_1).

Wir haben daher das IR-Spektrum des trans-1,2-Dicyclopropyläthyens (2), eines Vinylcyclopropan-Systems mit potentiell symmetrischem Zentrum, im flüssigen und kristallinen Zustand gemessen.

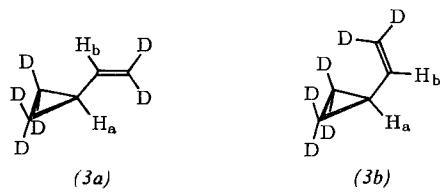


Die wichtigste Erscheinung war das Auftreten einer $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsbande bei 1660 cm^{-1} und zweier intensiver Banden bei 952 und 960 cm^{-1} (nicht-ebene C–H-Deformationsschwingung trans-1,2-substituierter Äthylen^[2]) im Spektrum der Flüssigkeit, von denen im Kristallspektrum die Banden bei 1660 und 952 cm^{-1} fehlten.

Nach experimentellen Befunden^[3] und theoretischen Berechnungen^[4] hat der Cyclopropancarbaldehyd ein zweizähliges Torsionspotential mit Minima bei $\varphi = 0$ und $\varphi = 180^\circ$ (φ = Torsionswinkel). Daher ist zu vermuten, daß bei dem isoelektronischen Vinylcyclopropan ebenfalls nur die s-trans- und die s-cis-Konformationen ($\varphi = 180$ bzw. 0°) stabil sind, zumal die hier gegenüber dem Aldehyd hinzukommende sterische Wechselwirkung zwischen Wasserstoffatomen nur für diese beiden Konformationen minimal sein kann^[5]. Dieser grundsätzliche Unterschied zum Bicyclopentyl^[1] folgt aus der andersartigen Geometrie des Moleküls.

Demnach besteht das kristalline trans-1,2-Dicyclopropyläthylen ausschließlich aus einem der beiden zentrosymmetrischen Konformeren, s-trans-s-trans- (2a) oder s-cis-s-cis- (2c), während in der Flüssigkeit zusätzlich das s-cis-s-trans-Konformere (2b) im Gleichgewicht vorliegt.

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie konnten wir sicherstellen, daß die s-trans-Konformation im Vinylcyclopropan energetisch günstiger ist als die s-cis-Konformation. Wir haben dazu die Temperaturabhängigkeit der vicinalen H,H-Kopplungskonstante J_{ab} im Hexadeuterio-vinylcyclopropan (3) gemessen.



Die Umwandlung zwischen der s-trans-Form (3a) und der s-cis-Form (3b) verläuft im untersuchten Temperaturbereich sehr schnell. Man beobachtet daher eine mittlere Kopplungskonstante (siehe Tabelle, 2. Spalte), für die folgende Gleichung gilt (x_{trans} und x_{cis} : Molenbrüche der s-trans- bzw. s-cis-Formen):

$$J_{ab}^{\text{beob.}} = x_{trans} \cdot J_{ab}^{\text{trans}} + x_{cis} \cdot J_{ab}^{\text{cis}} \quad (a)$$

J_{ab}^{trans} ist sicher größer als J_{ab}^{cis} ^[6]. Daher folgt aus dem Größerwerden von $J_{ab}^{\text{beob.}}$ mit sinkender Temperatur, daß die Konzentration des trans-Konformeren zunimmt. Die s-trans-Konformation ist somit die energieärmere.

Temp. [°C]	$J_{ab}^{\text{beob.}} [\text{Hz}]$	x_{trans}	x_{cis}
-30	9,13	0,69	0,31
-10	9,05	0,68	0,32
+60	8,38	0,56	0,44
+80	8,15	0,53	0,47

Unter der Annahme, daß J_{ab}^{trans} zwischen 11 und 12 Hz^[7], J_{ab}^{cis} zwischen 4,5 und 6 Hz^[8] liegt, erhält man nach Gleichung (a) die Gleichgewichtskonzentrationen x_{trans} und x_{cis} . (In der Tabelle, Spalte 3 und 4, sind nur die für $J_{ab}^{\text{trans}} = 11,0\text{ Hz}$ und $J_{ab}^{\text{cis}} = 5,0\text{ Hz}$ resultierenden Werte von x_{trans} und x_{cis} angegeben.)

Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante

$$K = x_{trans}/x_{cis}$$