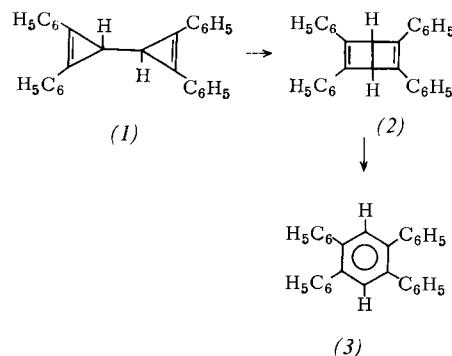
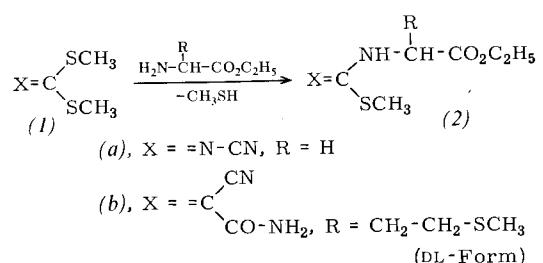


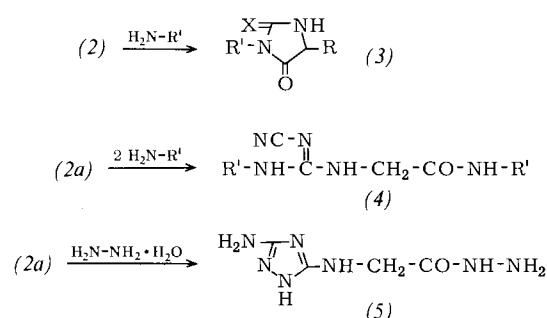
her unbekannten Aminosäure-Derivate (2a) (Ausb. 50%, Fp=98–99 °C) bzw. (2b) (Ausb. 91%, Öl) erhalten.



Bei mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß mit äquimolaren Mengen primärer Amine in Äthanol oder mit überschüssigem konz. Ammoniak/Äthanol (2:1) wurden (2a) und (2b) in die neuen Hydantoin-Analoga (3) übergeführt (s. Tabelle).

Mit 2- bis 4-fachem Überschuß an Amin ergab (2a) unter den gleichen Bedingungen die Harnstoff-Analoga (4).

Aus (2a) und Hydrazinhydrat (Mol-Verh. 1:1.8; 2 Std. Rückfluß in Äthanol) entstand N-(5-Amino-1,2,4-triazol-3-yl)glycin-hydrazid (5) (Ausb. 79%, Fp=227–228 °C).



untersucht, ob sich diese Reaktion durch Übergangsmetalle katalysieren läßt.

Erhitzt man eine Lösung äquimolarer Mengen (1) und AgClO₄ in wasserfreiem Acetonitril zum Sieden, so läßt sich ¹H-NMR-spektroskopisch die Umlagerung (1) → (2) → (3) nachweisen.

Nach einstündiger Reaktion ist das Singulett der Brückenkopfprotonen von (1) bei τ=7.60 zugunsten eines scharfen Singulets bei τ=5.78 verschwunden, welches wir dem bislang unbekannten 2,3,5,6-Tetraphenyl-Dewar-Benzol (2) zuordnen^[3]. Die Reaktion läßt sich auch im NMR-Röhrchen verfolgen und verläuft innerhalb der NMR-Nachweisgrenzen spezifisch; insbesondere gibt es keine Anhaltspunkte für das Auftreten der von Breslow^[1] angenommenen Zwischenstufen Tetraphenylprisman und 1,2,3,4-Tetraphenyl-Dewar-Benzol.

Es ist bekannt, daß der Umlagerungstyp Dewarbenzol → Benzol durch Übergangsmetalle katalysiert wird^[5]; dementsprechend lagert sich auch (2) unter den oben angegebenen Bedingungen in (3) um. Nach Ausweis des NMR-Spektrums liegen neben (2) bereits 25% (3) vor.

Verb.	R	R'	X	Ausb. (%)	Fp (°C)
(3a ₁)	H	CH ₂ —CH(CH ₃) ₂	=N—CN	28	244–247
(3a ₂)	H	(CH ₃) ₂ —CH ₃	=N—CN	32	168–170
(3a ₃)	H	CH ₂ —CH ₂ —OH	=N—CN	38	195–196
(3a ₄)	H	CH ₂ —C ₆ H ₅	=N—CN	47	239
(3a ₅)	H	CH ₂ —CH ₂ —C ₆ H ₅	=N—CN	40	243–245
(3a ₆)	H	cyclo-C ₆ H ₁₁	=N—CN	20	229–230
(3b ₁)	CH ₂ —CH ₂ —SCH ₃	H	=C(CN)CONH ₂	46	290
(3b ₂)	CH ₂ —CH ₂ —SCH ₃	CH ₃	=C(CN)CONH ₂	71	171–172
(4a ₁)		CH ₃		93	165–167
(4a ₂)		CH(CH ₃) ₂		60	128–131
(4a ₃)		(CH ₂) ₂ —CH ₃		31	155
(4a ₄)		CH ₂ —C ₆ H ₅		82	210

Eingegangen am 12. Juli 1971 [Z 485]

[1] R. J. Timmons u. L. S. Wittenbrook, J. Org. Chem. 32, 1566 (1967).

[2] R. Gompper u. W. Töpfl, Chem. Ber. 95, 2861 (1962).

Ein neuer Weg zu Dewar-Benzolen

Von Robert Weiß und Clemens Schlierf^[*]

Die von Breslow gefundene thermische Umlagerung von Bicycloprenylen (1) in Benzol-Derivate^[1, 2] ist von mechanistischem und präparativem Interesse. Wir haben

[*] Dr. R. Weiß und C. Schlierf
Organisch-chemisches Institut der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

Damit ist zugleich gezeigt, daß die Umlagerung (1) → (2) schneller verläuft als die Umlagerung (2) → (3).

[1] R. Breslow, P. Gal, H. W. Chang u. L. J. Altmann, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5139 (1965). Wir schlagen für diese Umlagerung die Bezeichnung „Breslow-Umlagerung“ vor.

[2] G. L. Closs, Advan. Alicyclic Chem. I, 90 (1966).

[3] Beim Grundkörper erscheinen diese Protonen bei τ=6.18 [4]; die zusätzliche Entschirmung in (3) dürfte auf den Anisotropie-Effekt der flankierenden Phenylreste zurückzuführen sein.

[4] E. E. van Tamelen u. S. P. Pappas, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3297 (1963).

[5] H. Hogeven u. H. C. Volger, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 86, 830 (1967).

[6] F. Wessely, H. Bauer, C. Chwala, J. Plaizinger u. R. Schönbeck, Monatsh. Chem. 79, 596 (1948).

[7] W. Dilthey u. S. Hurtig, Chem. Ber. 67, 2005 (1934).

(2) konnte schließlich durch Säulenchromatographie an basischem Al_2O_3 rein erhalten und charakterisiert werden (Ausbeute 45%): $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 2.3 - 2.8$ (20 H/m); $\tau = 5.78$ (2 H/s); UV: $\lambda_{\max} (\text{CH}_3\text{CN}) = 292 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.38$). Zum Vergleich: *cis*-Stilben hat $\lambda_{\max} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 290 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.0$)^[6]; $F_p = 156^\circ\text{C}$ (Koflerbank); dabei wandelt es sich exotherm in 1,2,4,5-Tetraphenylbenzol (3) vom $F_p = 268^\circ\text{C}$ um (identisch mit authentischer Probe)^[7], $t_{1/2}$ der thermischen Umlagerung (2) \rightarrow (3) in siedendem $\text{CDCl}_3 : 15^{1/2}$ Std.

Orientierende Versuche mit mehreren substituierten Bicycloprenylen deuten an, daß die neue Dewar-Benzol-Synthese verallgemeinerungsfähig ist. Mechanistische Details der Reaktion werden z. Z. untersucht.

Eingegangen am 5. August 1971 [Z 491]

Atomreaktionen mit Carbonylmetall-Verbindungen^{**}

Von Karl H. Becker und Maria Schürgers[†]

Carbonylmetall-Verbindungen reagieren in der Gasphase bei kleinen Drucken sehr schnell mit Sauerstoff-, Wasserstoff- oder Stickstoffatomen unter Bildung elektronisch angeregter Produkte, die ein charakteristisches Spektrum emittieren.

Aufgrund ihrer Reaktivität kommt den Carbonylmetall-Verbindungen als Katalysatoren bei Oxidationsprozessen in der verschmutzten Atmosphäre eine besondere Bedeutung zu. Zum Beispiel bewirken schon geringe Mengen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ eine erhebliche Beschleunigung der Oxidation von NO zu NO_2 ^[1]. Spuren von Carbonylmetall-Verbindungen löschen in Kohlenwasserstoff-Luft-Gemischen die Flamme oder verringern zumindest die Verbrennungsgeschwindigkeit^[2], weshalb $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei Kraftstoffverbrennungen als Anti-Klopft-Mittel verwendet werden kann^[3].

Wir untersuchten die Reaktionen von $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Sauerstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffatomen. Die Atome wurden in einer Mikrowellenentladung erzeugt und in der Reaktionskammer mit den Carbonylmetall-Verbindungen gemischt. Der Gesamtdruck in der Reaktionskammer betrug einige Torr, der Partialdruck der Carbonylmetall-Verbindungen 10^{-6} Torr bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 3 l/s.

Die bei den Reaktionen beobachtete Chemilumineszenz wurde von einer Detektoranordnung, bestehend aus einem 1.5-m-Czerny-Turner-Monochromator mit einem EMI-9665-B-Photomultiplier, bei einer spektralen Auflösung von etwa $\Delta\lambda = 10 \text{ \AA}$ registriert.

Ein Überblick über alle Spektren erlaubt folgende Feststellungen:

- Bei den Reaktionen von Carbonylmetall-Verbindungen mit Sauerstoffatomen tritt eine kontinuierlich erscheinende Emission auf, die einem vielatomigen Emittor zugeordnet werden muß.
- MO^* -Emissionen treten bei allen Reaktionen des Typs $\text{M}(\text{CO})_n + \text{O}$ auf außer bei der Reaktion $\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{O}$.
- Emissionen angeregter, neutraler Metallatome M^* sind sowohl in den Spektren der Reaktionen $\text{M}(\text{CO})_n + \text{O}$ als auch in denen der Reaktionen $\text{M}(\text{CO})_n + \text{H}$ und $\text{M}(\text{CO})_n + \text{N}$ zu identifizieren.

[†] Prof. Dr. K. H. Becker und Dr. M. Schürgers
Institut für Physikalische Chemie der Universität
53 Bonn, Wegelerstraße 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

4. Bei den Reaktionen $\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{H}$ und $\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{N}$ wird ein intensives Bandensystem bei 5200 \AA beobachtet, das von einem zweiatomigen Molekül emittiert wird.

Auf Grund reaktionskinetischer und spektroskopischer Überlegungen kann das „Kontinuum“ als Emission von MCO^* gedeutet werden. Es konnte ausgeschlossen werden, daß die bei allen Reaktionen von Carbonylmetall-Verbindungen mit Sauerstoffatomen auftretenden Emissionen wegen ihres unterschiedlichen Einsatzpunktes zwischen 3000 \AA und 4000 \AA von CO_2^* verursacht wurden. MO^* -Emissionen sind möglicherweise auf eine direkte Bildung dieser Spezies aus Sauerstoff- und Metallatomen zurückzuführen. Metallatome entstehen aus den Carbonylmetall-Verbindungen durch schrittweisen Abbau der CO-Liganden unter Bildung von CO_2 .

Das Auftreten der Metallatomlinien bei allen Reaktionen wird dadurch erklärt, daß die Metalle ihre Valenzenergie, die sie als Zentralatom in der Carbonylmetall-Verbindung besitzen, bei schrittweisem Abbau der CO-Liganden nicht oder nur teilweise verlieren und so in einem angeregten Zustand zurückbleiben. Gestützt wird diese Annahme durch die Tatsache, daß zum einen bei Reaktionen einer Carbonylmetall-Verbindung mit verschiedenen Atomen die gleichen M^* -Emissionslinien auftreten und zum anderen die Anregungsenergien der beobachteten Cr^* -, Mo^* -, W^* - und Fe^* -Atome immer unterhalb der entsprechenden Valenzenergie liegen. Eine Spektralanalyse des Bandensystems, das bei den Reaktionen $\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{H}$ und $\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{N}$ bei 5200 \AA auftritt, fordert eine zweiatomige Spezies mit der sehr niedrigen Bindungsenergie von etwa 1.5 kcal/mol; es liegt nahe, vor allem wegen einer quadratischen Abhängigkeit der Emissionsintensität von der $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -Konzentration, dieses Bandensystem einem angeregten, schwach gebundenen Mo_2^* -Molekül zuzuordnen.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Gesamtreaktion $\text{M}(\text{CO})_n + \text{Atome} \rightarrow \text{Produkte}$ wurden im Strömungsrohr bei einer linearen Strömungsgeschwindigkeit von 10 m/s bestimmt. Als Indikator dient die Chemilumineszenzintensität, die bei Atomüberschuß einer Reaktion erster Ordnung folgte. Die Geschwindigkeitskonstanten der Lichtreaktion $\text{M}(\text{CO})_n + \text{O}$ wurden durch Vergleich mit der Standardreaktion $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{hv}$ gewonnen^[4]. Alle Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Gesamtreaktion $\text{M}(\text{CO})_n + \text{O} \rightarrow \text{Produkte}$ mit denen der Lichtreaktion zeigt, daß einige Prozent der Gesamtreaktion zur Bildung elektronisch angeregter Produkte führen.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten in [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]; $T = 298^\circ\text{K}$.

$\text{M}(\text{CO})_n$	H-Atome	Gesamtreaktion N-Atome	O-Atome	Lichtreaktion O-Atome
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	—	$4.0 \cdot 10^8$	$4.2 \cdot 10^8$	$1.3 \cdot 10^7$
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	$3.0 \cdot 10^8$	$2.9 \cdot 10^8$	$1.9 \cdot 10^9$	$1.9 \cdot 10^7$
$\text{W}(\text{CO})_6$	—	$5.5 \cdot 10^8$	$1.7 \cdot 10^9$	$3.8 \cdot 10^7$
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	—	—	—	$5.8 \cdot 10^7$

Eingegangen am 17. August 1971 [Z 493]

[1] K. Westenberg, N. Cohen u. K. W. Wilson, Science 171, 1013 (1971).
[2] G. Lask u. G. Wagner, Symp. Combust. 8, 433 (1962); W. J. Miller, Combust. Flame 13, 210 (1969).

[3] H. Remy: Treatise on Inorganic Chemistry. Elsevier, Amsterdam 1956, Bd. 2, S. 289; N. V. Sidgwick: The Chemical Elements and Their Compounds. Clarendon, Oxford 1950, Bd. 2, S. 1369; G. R. Rolleson u. M. Burton: Photochemistry and the Mechanism of Chemical Reactions. Prentice-Hall, New York 1939, S. 362.
[4] A. Fontijn, C. B. Meyer u. H. J. Schiff, J. Chem. Phys. 40, 64 (1964).