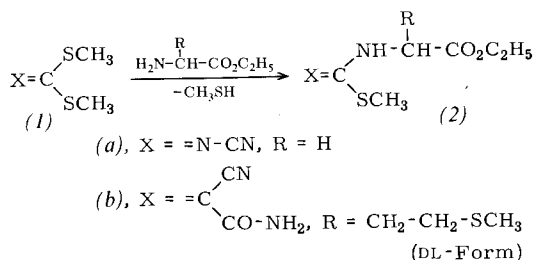


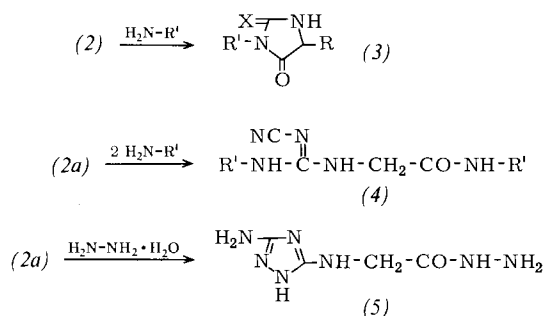
her unbekannten Aminosäure-Derivate (2a) (Ausb. 50%, Fp=98–99°C) bzw. (2b) (Ausb. 91%, Öl) erhalten.



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).



Verb.	R	R'	X	Ausb. (%)	Fp (°C)
(3a <sub>1</sub> )	H	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	=N-CN	28	244–247
(3a <sub>2</sub> )	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	=N-CN	32	168–170
(3a <sub>3</sub> )	H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	=N-CN	38	195–196
(3a <sub>4</sub> )	H	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	=N-CN	47	239
(3a <sub>5</sub> )	H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	=N-CN	40	243–245
(3a <sub>6</sub> )	H	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	=N-CN	20	229–230
(3b <sub>1</sub> )	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SCH <sub>3</sub>	H	=C(CN)CONH <sub>2</sub>	46	290
(3b <sub>2</sub> )	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	=C(CN)CONH <sub>2</sub>	71	171–172
(4a <sub>1</sub> )		CH <sub>3</sub>		93	165–167
(4a <sub>2</sub> )		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		60	128–131
(4a <sub>3</sub> )		(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub>		31	155
(4a <sub>4</sub> )		CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		82	210

Eingegangen am 12. Juli 1971 [Z 485]

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

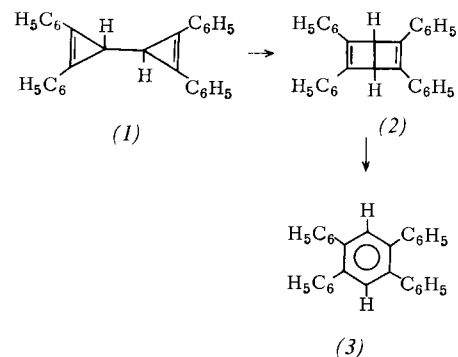
[2] R. Gompper u. W. Töpfl, Chem. Ber. 95, 2861 (1962).

## Ein neuer Weg zu Dewar-Benzolen

Von Robert Weiß und Clemens Schlierf<sup>[\*]</sup>

Die von Breslow gefundene thermische Umlagerung von Bicyclopropenyl (1) in Benzol-Derivate<sup>[1,2]</sup> ist von mechanistischem und präparativem Interesse. Wir haben

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



untersucht, ob sich diese Reaktion durch Übergangsmetalle katalysieren läßt.

Erhitzt man eine Lösung äquimolarer Mengen (1) und AgClO<sub>4</sub> in wasserfreiem Acetonitril zum Sieden, so läßt sich <sup>1</sup>H-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<sup>[3]</sup>. 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<sup>[1]</sup> angenommenen Zwischenstufen Tetraphenylprisman und 1,2,3,4-Tetraphenyl-Dewar-Benzol.

Es ist bekannt, daß der Umlagerungstyp Dewarbenzol → Benzol durch Übergangsmetalle katalysiert wird<sup>[5]</sup>; 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.

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. 1, 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. Hogeveen u. H. C. Volger, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 86, 830 (1967).

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

Orientierende Versuche mit mehreren substituierten Bicyclopropenylen 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<sup>[\*\*]</sup>

Von Karl H. Becker und Maria Schürgers<sup>[\*]</sup>

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  $\text{NO}_2$ <sup>[1]</sup>. Spuren von Carbonylmetall-Verbindungen löschen in Kohlenwasserstoff-Luft-Gemischen die Flamme oder verringern zumindest die Verbrennungsgeschwindigkeit<sup>[2]</sup>, weshalb  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  bei Kraftstoffverbrennungen als Anti-Klopf-Mittel verwendet werden kann<sup>[3]</sup>.

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 EM1-9665-B-Photomultiplier, bei einer spektralen Auflösung von etwa  $\Delta\lambda=10\text{ \AA}$  registriert.

Ein Überblick über alle Spektren erlaubt folgende Feststellungen:

1. Bei den Reaktionen von Carbonylmetall-Verbindungen mit Sauerstoffatomen tritt eine kontinuierlich erscheinende Emission auf, die einem vielatomigen Emittor zugeordnet werden muß.
2.  $\text{MO}^*$ -Emissionen treten bei allen Reaktionen des Typs  $\text{M}(\text{CO})_n + \text{O}$  auf außer bei der Reaktion  $\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{O}$ .
3. Emissionen angeregter, neutraler Metallatome  $\text{M}^*$  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 Å beobachtet, das von einem zweiatomigen Molekül emittiert wird.

Auf Grund reaktionskinetischer und spektroskopischer Überlegungen kann das „Kontinuum“ als Emission von  $\text{MCO}^*$  gedeutet werden. Es konnte ausgeschlossen werden, daß die bei allen Reaktionen von Carbonylmetall-Verbindungen mit Sauerstoffatomen auftretenden Emissionen wegen ihres unterschiedlichen Einsatzpunktes zwischen 3000 Å und 4000 Å von  $\text{CO}_2^*$  verursacht wurden.  $\text{MO}^*$ -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  $\text{CO}_2$ .

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  $\text{M}^*$ -Emissionslinien auftreten und zum anderen die Anregungsenergien der beobachteten  $\text{Cr}^*$ -,  $\text{Mo}^*$ -,  $\text{W}^*$ - und  $\text{Fe}^*$ -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 Å 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  $\text{Mo}_2^*$ -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  $\text{M}(\text{CO})_n + \text{O} \rightarrow \text{Produkte}$  wurden durch Vergleich mit der Standardreaktion  $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + h\nu$  gewonnen<sup>[4]</sup>. 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  $[\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ ;  $T=298^\circ\text{K}$ .

$\text{M}(\text{CO})_n$	Gesamtreaktion			Lichtreaktion O-Atome
	H-Atome	N-Atome	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. Gg. 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. Rollefson 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).