

(2) ist ein gelber Festkörper, der sich im Ölpumpenvakuum bei 80 bis 90°C sublimieren läßt. Zersetzungspunkt: 115 bis 120°C. Die Verbindung entsteht nicht aus (1) und SO_2Cl_2 . Mit Feuchtigkeit zersetzt sie sich unter Braunfärbung und SO_2 -Abgabe. Das Ergebnis der Elementaranalyse für sämtliche Elemente, Massen- und IR-Spektren sprechen für die angegebene Struktur.

Im Massenspektrum beobachtet man das Molekül-Ion bei $m/e=248$ mit einer relativen Intensität von nur 0.1%. Daneben bilden sich folgende charakteristische Ionen: $m/e=216$ $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$ (16%), 184 S_4N_4 (1%), 170 $\text{S}_3\text{N}_3\text{O}_2$ (13%), 138 S_3N_3 (1%), 124 S_3N_2 (4%), 110 S_3N (1.5%), 92 S_2N_2 (8%), 78 S_2N (14%), 64 SO_2 (17%), 48 SO (16%), 46 NS (100%), 32 S (9%), 28 N_2 (17%).

Im IR-Spektrum findet man Absorptionen bei (cm^{-1}) 1420 st, 1400 st, 1328 sst, 1280 s, 1218 m, 1202 m, 1175 st, 1137 sst, 1115 sst, 1072 s, 1018 s, 980 s, 895 s, 850 s, 830 s, 715 st und 704 st. Die Banden bei 1420 und 1400 cm^{-1} werden den asymmetrischen $\text{S}=\text{O}$ -Valenzschwingungen zugeordnet.

Arbeitsvorschrift:

In einen 500-ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler werden 0.1 mol (1) und 200 ml CCl_4 gegeben. Dazu läßt man 0.1 mol $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in 100 ml CCl_4 innerhalb von 3 Std. zutropfen. Anschließend kocht man 4 Std. unter Rückfluß, zieht die flüchtigen Produkte und das Lösungsmittel im Vakuum in eine Kondensationsfalle ab und sublimiert den Rückstand im Ölpumpenvakuum. Zur vollständigen Reinigung mußte viermal sublimiert werden. Ausbeute: 2.5 g (5%).

Eingegangen am 18. Juli 1972 [Z 685]

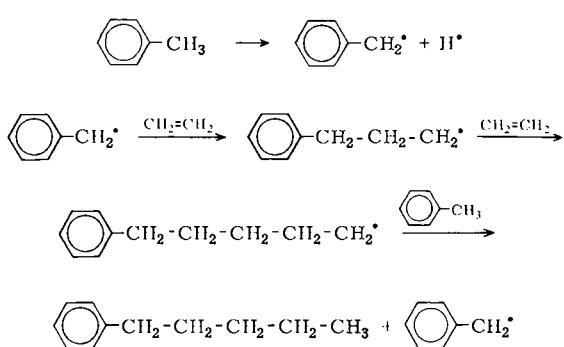
[1] H. W. Roesky, Angew. Chem. 83, 253 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 266 (1971).

[2] U. Wannagat u. H. Kuckertz, Angew. Chem. 74, 117 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 113 (1962). O. J. Scherer u. R. Wies. Z. Naturforsch. 25b, 1486 (1970).

Seitenkettenalkylierung von Toluol mit Äthylen^[1]

Von Ernst Oltay, Johannes M. L. Penninger und Hendrik Maatman^[*]

Mit metallischem Na oder K als Katalysator sowie mit oder ohne Promotor lassen sich die drei Wasserstoffatome in der Methylgruppe des Toluols stufenweise mit Äthylen alkylieren, wobei als höchste Alkylierungsstufe



[*] Prof. Dr. E. Oltay, Dr. ir. J. M. L. Penninger und H. Maatman
Technische Hochschule Twente
Lehrstuhl für Chemische Technologie
Enschede, Postbus 217 (Niederlande)

3-Äthyl-3-phenylpentan entsteht^[2-4]. In Gegenwart von Butyl-Li und einem Di-tert.-amin reagiert Toluol mit Äthylen zu einer geradkettigen homologen Serie^[5, 6].

Wir fanden, daß Toluol mit Äthylen ohne Katalysator schon bei ca. 400°C und 50 atm zu Alkylbenzolen mit gerader Alkylkette (z.B. n-Propylbenzol und n-Pentylbenzol) reagiert. Die Reaktion verläuft radikalisch.

Verbindungen, die Benzylradikale bilden, katalysieren die Reaktion. So werden der Toluol-Umsatz und die Selektivität der Seitenkettenalkylierung zu geradkettigen Alkylbenzolen durch Benzylchlorid und Benzylbromid günstig beeinflußt (Tabelle 1).

Tabelle 1. Seitenkettenalkylierung von Toluol mit Äthylen. Cr-Ni-Mo-Stahlautoklav (314 cm^3), 20 g (217 mmol) Toluol, 7 g (250 mmol) Äthylen, 380 C, 55 atm, 2 Std.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ [Gew.-%]	Toluol- Umsatz [%]	n-Propyl- benzol	n-Pentyl- benzol	Ausbeute [mol.-%] geradkettige Alkyl- benzole insgesamt
—	10.6	32.7	12.4	45.1
0.1	13.3	42.1	25.1	67.2
0.5 [7]	19.3	56.7	25.5	82.2
1.0	24.0	60.9	14.5	75.4

Alle Verbindungen wurden durch präparative Gaschromatographie isoliert und NMR-, IR- und massenspektroskopisch sowie durch ihre Retentionszeiten bei der Gaschromatographie identifiziert. Die neue Reaktion ist allgemein anwendbar.

Eingegangen am 17. Juli 1972 [Z 686]

[1] Seitenkettenalkylierung von Alkylbenzolen mit Olefinen, 1. Mitteilung.

[2] H. Pines, J. A. Vesely u. V. N. Ipatieff, J. Amer. Chem. Soc. 77, 554 (1955); H. Pines u. V. N. Ipatieff, US-Pat. 2721887 (1955).

[3] St. E. Voltz, J. Org. Chem. 22, 48 (1957).

[4] J. P. Napolitano u. R. D. Closson, US Pat. 3449455 (1969).

[5] G. G. Eberhardt, Belg. Pat. 633482 (1963).

[6] G. G. Eberhardt u. W. A. Butte, J. Org. Chem. 29, 2928 (1964).

[7] Mit der äquivalenten Menge Benzylchlorid erhielten wir praktisch die gleichen Resultate.

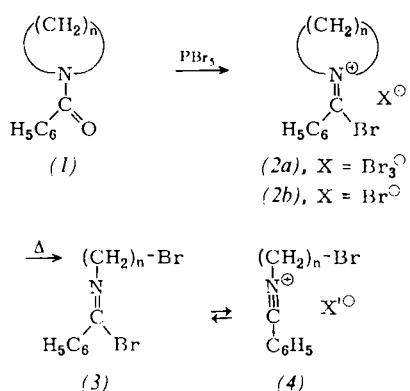
Mechanismus der Bischler-Napieralski-Reaktion^[1]

Von Gábor Fodor, Joseph Gal und Barry A. Phillips^[*]

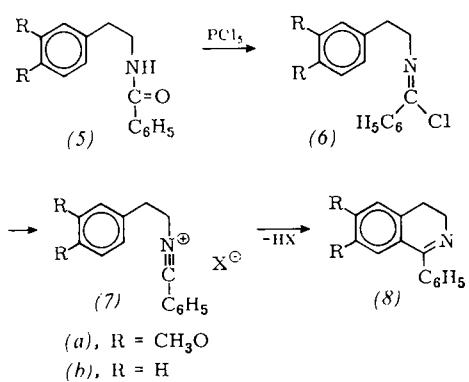
Cyclische Benzamide vom Typ (1) zerfallen bei der Reaktion mit Phosphorpentabromid in α, ω -Dibromalkane und Benzonitril^[2]. Wir fanden, daß der erste Schritt dieser Reaktion in der Bildung des bromierten Iminiumtribromids (2a) besteht, das sich mit über 90% Ausbeute isolieren läßt^[3]. Die Reduktion dieser Verbindung mit einem Olefin (z.B. Cyclohexen) ergibt quantitativ das Monobromid (2b)^[4]. Bei mildem Erhitzen lagert sich (2b) in das *N*-(ω -Bromalkyl)imidoylbromid (3) um, das (mit $n=5$) auch aus *N*-(5-Bromamyl)benzamid und Carbonylbromid^[4] (oder Phosphorpentabromid), Reduktion von Br_3^- zu Br^- und mildes Erhitzen synthetisiert wurde.

[*] Prof. Dr. G. Fodor, Dr. J. Gal und B. A. Phillips, PRF Fellow
Department of Chemistry, West Virginia University
Morgantown, West Virginia 26506 (USA)

Imidoyl-bromide (3) waren – im Gegensatz zu Imidoylchloriden^[5] – bisher in reiner Form nicht bekannt. Sie stehen mit den Nitriliumbromiden (4) im Gleichgewicht, und es ist daher anzunehmen, daß (3) und (4) auch Zwischenstufen beim Abbau der Amide (1) sind^[6].



Ist bei dieser Reaktion ein internes Nucleophil vorhanden, so sollte es mit dem Kohlenstoffatom der Nitrilium-Gruppierung in (4) reagieren. Genau das ist bei der Bischler-Napieralski-Reaktion der Fall, bei der sich unter dem Einfluß von P₂O₅, POCl₃ oder ZnCl₂ aus N-Acyl-2-aryläthylaminen (5) die 3,4-Dihydroisochinoline (8) bilden. Um dies zu beweisen, haben wir N-[2-(3,4-Dimethoxyphenyl)äthyl]benzamid (5a) bei Raumtemperatur mit Phosphorpentachlorid in CCl₄ in das kristalline Hydrochlorid des Benzimidoyl-chlorids (6a) übergeführt (Ausbeute: 80%). Diese Verbindung cyclisiert (langsam bei Raumtemperatur, rascher bei 85°C) quantitativ zum Hydrochlorid des 6,7-Dimethoxy-1-phenyl-3,4-dihydroisochinolins (8a).



Die Umwandlung kann in CDCl₃ als Lösungsmittel NMR-spektroskopisch verfolgt werden: (6a) zeigt ein Singulett bei 3.82 ppm für die sechs Methoxyprotonen, während (8a) zwei Singulets bei 3.80 und 4.09 ppm hat. Die drei aromatischen Protonen von (6a) ergeben ein Signal bei 6.82 ppm, die beiden aromatischen Protonen von (8a) je ein Singulett bei 6.94 und 7.13 ppm.

Durch Lewis-Säuren (ZnCl₂, SnCl₄ usw.) wird die Cyclisierung beschleunigt. Die Ursache dafür könnte ein Schub-Zug-Ersatz des Chloratoms am Imid-Kohlenstoff in (6) durch nucleophilen Angriff des aromatischen Ringes bei gleichzeitiger Einvernahme des Chlorid-Ions durch die Lewis-Säure sein. Denkbar ist aber auch, daß sich intermediiär das Nitrilium-Ion (7) bildet, das zu einem sehr raschen Ringschluß in der Lage ist^[7].

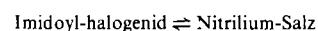
Um die Cyclisierung zu verlangsamen und die Bildung des Nitrilium-Ions nachzuweisen, haben wir N-(2-Phenyläthyl)benzamid (5b) in das kristalline Imidoylchlorid-hydrochlorid (6b)^[8] umgewandelt, daraus (6b) freigesetzt und bei 132°C/0.045 Torr destilliert. Gibt man zu einer Lösung von (6b) im NMR-Röhrchen Zinn(IV)-chlorid, so verschiebt sich das Triplett-Signal der Methylengruppe neben dem Stickstoffatom von 4.02 ppm zu 4.68 ppm, was die Bildung des Nitrilium-Ions (7b) anzeigen. Beim Stehen bei 25°C verschiebt sich dieses Triplett abermals langsam (rascher beim Erhitzen) zu 4.20 ppm, wo das Signal der Protonen an C-3 im Hydrochlorid des 3,4-Dihydroisochinolins (8b) liegt. Außerdem gelang es, das N-(2-Phenyläthyl)benzonitrilium-Ion als kristallines Hexafluoroantimonat abzufangen. In Lösung gebracht cyclisiert es zum Dihydroisochinolinium-hexafluoroantimonat.

N-(2-Phenyläthyl)benzonitrilium-Komplexe bilden sich auch aus dem Metallhalogenid-Komplex des Nitrils und 2-Phenyläthylchlorid^[9], was an die Ritter-Reaktion^[10] erinnert. Das Produkt wurde auch zum Isochinolin cyclisiert^[9], doch sind Nitrilium-Salze bei Cyclisierungen vom Typ der Bischler-Napieralski-Reaktion bisher weder abgefangen noch vermutet worden. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen erklären auch, warum einige Phenäthylamine unter energischen Bedingungen, aber in Abwesenheit einer Lewis-Säure, Nitril und Olefin ergeben^[11]. Hier handelt es sich um Produkte eines von-Braun-Abbaus, die durch Zersetzung des Imidoyl-chlorids bei hoher Temperatur entstehen. Der Mißerfolg der Bischler-Cyclisierung ist in diesen Fällen auf die schwache Nucleophilie des *ortho*-Kohlenstoffatoms im aromatischen Ring und auf die Unfähigkeit des POCl₃ zur Bildung eines stabilen Komplexanions zurückzuführen.

Bei der Cyclisierung von N-Alkyl-N-(2-phenyläthyl)aminen über Chloriminium-chloride zu quaternären Isochinolinium-Salzen können Nitrilium-Ionen nicht als Zwischenstufe auftreten. Hier kommt nur die nucleophile Verdrängung des Chloratoms in Frage.

Die Kenntnis dieses Mechanismus gestattet es uns, die Bischler-Napieralski-Reaktion mit hohen Ausbeuten und – je nach Art der Substituenten am aromatischen Ring – bei 20 bis 80°C auszuführen, statt mit POCl₃ in hochsiedenden Lösungsmitteln erhitzen zu müssen. Das zweistufige Verfahren der Isolierung des Imidoyl-chlorids und der Cyclisierung über das Nitrilium-Salz gibt auch bei „nicht aktivierten“ Aromaten deutlich bessere Ausbeuten. Vermutlich wird die lange Liste^[12] von Aminen, die sich nicht zu Dihydroisochinolinen cyclisieren ließen, wesentlich kürzer werden, wenn man die verbesserte Synthesetechnik anwendet.

Wahrscheinlich kann das System



auch in anderen Fällen glattere Ringschlüsse ermöglichen, beispielsweise bei der Synthese von 4-Chinolonen aus 2-Amino-N-aryl-arylamiden oder von komplizierteren, anellierten Heterocyclen. Außerdem sollte die hier gefundene Beziehung zwischen dem Aminabbau nach von Pechmann und von Braun, der Bischler-Napieralski- und der Ritter-Reaktion zu einem tieferen Verständnis der Vilsmeier-Aldehyd- und der Hoesch-Keton-Synthesen führen sowie zu einer präparativen Verbesserung dieser

Reaktionen durch die Herstellung von Nitrillium-Salzen als reaktionsfähigen Zwischenprodukten.

Eingegangen am 17. Juli 1972 [Z 687]

[1] Diese Arbeit wurde durch den von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund finanziell und von der Research Corporation durch ein Stipendium für J. G. unterstützt.

[2] J. v. Braun, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 2915 (1904); H. v. Pechmann, ibid. 33, 611 (1900).

[3] G. Fodor u. B. A. Phillips, 162nd ACS National Meeting, Washington 1971, Paper ORGN 019.

[4] B. A. Phillips, Dissertation, West Virginia University 1972.

[5] H. Ulrich: The Chemistry of Imidoyl Halides. Plenum Press, New York 1968.

[6] J. Gal, B. A. Phillips u. R. Smith, massenspektroskopische Untersuchungen, unveröffentlicht.

[7] I. Ugi, F. Beck u. V. Fetzer, Chem. Ber. 95, 125 (1962), fanden bei der Hydrolyse von Imidoyl-chloriden anfänglich eine Kinetik erster Ordnung, die sie der Bildung eines Nitrillium-Ions im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zuschrieben.

[8] Nach H. Decker u. W. Kropp, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 2075 (1909), cyclisieren sogenannte nicht aktivierte Phenäthylamide unter dem Einfluß von PCl_5 und (anschließend) AlCl_3 . H. J. Barber et al., J. Soc. Chem. Ind. 69, 82 (1950), isolierten ein Imidoyl-chlorid bei der Phenanthridin-Synthese.

[9] M. Lora-Tamayo, R. Madronero et al., Chem. Ber. 94, 199 (1961).

[10] J. J. Ritter u. P. P. Minieri, J. Amer. Chem. Soc. 70, 4045, 4048 (1948).

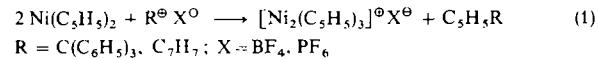
[11] A. McCoubrey u. D. W. Mathieson, J. Chem. Soc. 1949, 696; A. J. Hill u. W. M. Holliday, ACS National Meeting, Chicago 1950, Paper 58 N.

[12] W. M. Whaley u. T. R. Govindachari, Org. Reactions 6, 74 (1951).

Ein neuer Weg zu Tripeldeckersandwich-Verbindungen^[1]

Von Albrecht Salzer und Helmut Werner^[2]

Wir berichteten kürzlich^[2] über die Synthese des Tris(η -cyclopentadienyl)nickel-Kations – des ersten Vertreters einer neuen Klasse von Metall- π -Komplexen –, für das die Struktur eines „Tripeldeckersandwiches“ anzunehmen ist^[3]. Die Umsetzung nach Gl. (1) verläuft mit praktisch quantitativer Ausbeute.

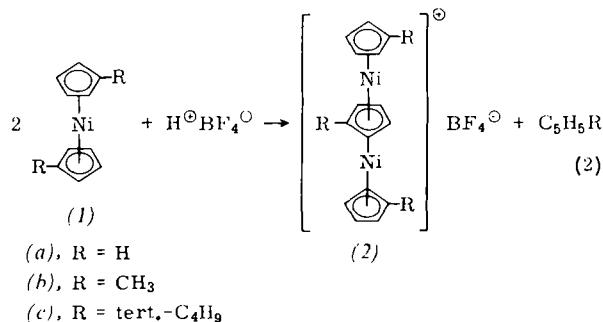


Versuche, durch Reaktion von substituierten Bis(η -cyclopentadienyl)nickel-Verbindungen, wie z. B. (1b) und (1c), mit $\text{R}^\oplus \text{X}^\ominus$ die Komplexe (2b) und (2c) zu erhalten, hatten zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt. Die Reaktionsprodukte waren entweder schlecht handhabbare Öle oder sie enthielten noch erhebliche Mengen des Reagens $\text{R}^\oplus \text{X}^\ominus$, dessen Abtrennung auf ungewöhnliche Schwierigkeiten stieß.

Wir bemühten uns deshalb um einen neuen Weg zu den Kationen von (2a)–(2c) und knüpften hierbei an unsere schon früher geäußerten Vorstellungen über den Mechanismus der Reaktion von (1a) und Carbokationen an^[2, 5]. Danach sollte – nach einem primären Einelektronentransfer und anschließender Radikaladdition oder nach direktem Angriff von R^\oplus an (1a) – ein Dien-dienyl-

nickel-Kation, $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5\text{R})]^\oplus$, entstehen, das dann im Sinne einer Ion-Molekül-Reaktion mit einem weiteren Molekül (1a) zu (2a) reagiert. Falls dies zutrifft, könnte man erwarten, daß analog wie R^\oplus auch ein Proton mit dem Sandwich-Komplex (1) reagiert.

In der Tat gelang es uns, durch Reaktion von (1a)–(1c) mit 50-proz. wäßrigem HBF_4 in Propionsäureanhydrid als Solvens die Verbindungen (2a)–(2c) in sehr guter Ausbeute darzustellen^[6].



(2b) wird als schwarzviolette, mikrokristallines Pulver, (2c) in Form metallisch glänzender Plättchen erhalten. Die Eigenschaften von (2b) und (2c) sind denen von (2a) sehr ähnlich: Die Verbindungen lösen sich unzersetzt nur in Nitromethan, sind in unpolaren Solventien unlöslich und reagieren mit Wasser, Äthanol oder Acetonitril unter Bildung von (1b) bzw. (1c). Im festen Zustand sind (2b) und (2c) nur mäßig luftempfindlich und unter Stickstoff über Wochen stabil.

Die NMR-Spektren von (2b) und (2c) zeigen – wie auch das Spektrum von (2a)^[2] – separate Signale für die Protonen der beiden äußeren Ringe und des inneren Rings^[7]. Während die acht Protonen der äußeren Ringe ein scharfes Singulett ergeben, sind die Signale der vier Protonen des inneren Rings bei (2b) schwach, bei (2c) stärker zu einem Multiplett aufgespalten (Abb. 1).

Es fällt auf (siehe Tabelle 1), daß die Signale der Ringprotonen von (2b) im Vergleich zu (2a) um 0.1 ppm nach höherem Feld verschoben sind. Im Falle von (2c) ist das Signal der äußeren Ringprotonen gegenüber (2a)

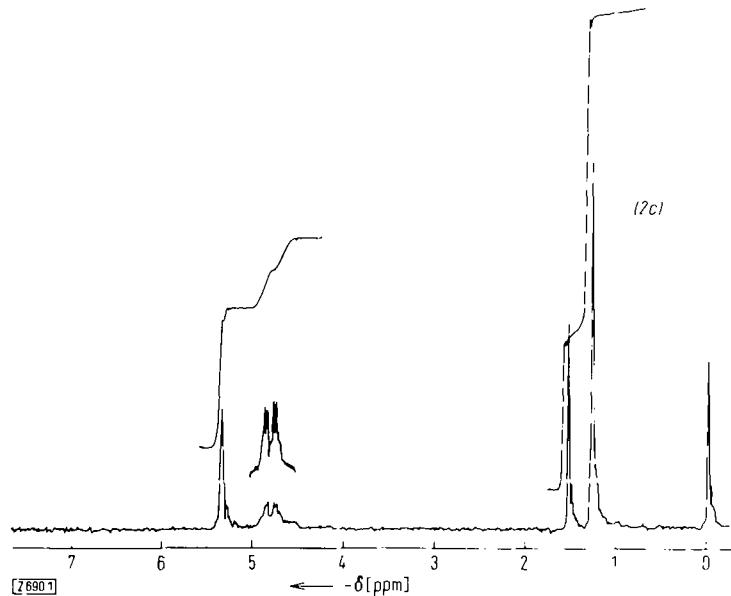


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von (2c) in CD_3NO_2 .

[*] Prof. Dr. H. Werner und cand. chem. A. Salzer
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)