

# ANGEWANDTE CHEMIE

86. Jahrgang 1974

Heft 15

Seite 529–566

## Kohlensuboxid in der präparativen Organischen Chemie

Von Thomas Kappe und Erich Ziegler<sup>[\*]</sup>

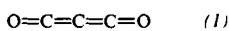
Neue synthetische  
Methoden (1)

Herrn Professor Franz Hanus zum 60. Geburtstag gewidmet

Obwohl seit fast 70 Jahren bekannt, wurde Kohlensuboxid bis etwa 1960 fast ausschließlich zur Herstellung einfacher Malonsäure-Derivate verwendet. Seitdem hat aber die Bedeutung dieses außergewöhnlichen „Bisketens“ in der Synthese (insbesondere heterocyclischer Verbindungen) ständig zugenommen. Dieser Fortschrittsbericht gibt einen Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten von  $C_3O_2$  in der präparativen Organischen Chemie, einschließlich photochemischer Umsetzungen.

### 1. Einleitung

Bei der Einwirkung von Phosphorpentoxid auf Malonsäure-diäthylester bei  $300^\circ C$  beobachtete Diels<sup>[1]</sup> neben der Entstehung von Äthylen und etwas  $CO_2$  die Bildung eines weiteren Gases in geringer Menge, welches ihm zunächst durch die intensive schleimhautreizende Wirkung auffiel. Es gelang ihm, eine bei  $6.8^\circ C$  siedende Substanz zu isolieren, der er aufgrund von Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und vor allem einer Reihe von Umsetzungen zu Malonsäure-Derivaten die Struktur des Allendions (1)



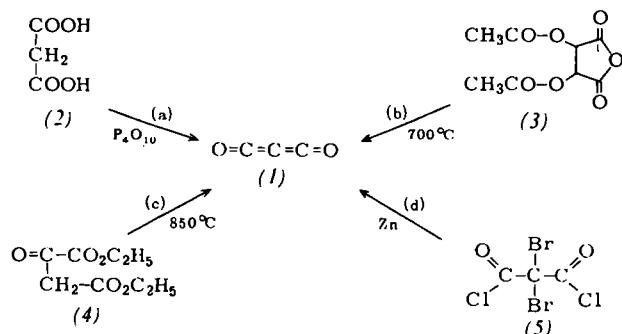
zuordnete<sup>[2]</sup> und den Namen „Kohlensuboxyd“ gab<sup>[3]</sup>. Im folgenden Jahr publizierte Diels<sup>[4]</sup> eine weitere, weitaus ergiebigere Synthese aus Malonsäure und  $P_4O_{10}$ , die noch heute in vielen Laboratorien zur Gewinnung von (1) dient.

Der Name Kohlensuboxid für (1) ist etwas irreführend, da sich diese Verbindung nicht wie ein „normales“ Oxid des Kohlenstoffs verhält, sondern wie ein Bisketen. So gesehen ist (1) als eine doppelt dehydratisierte Malonsäure aufzufassen; es liefert bei den meisten Reaktionen Derivate dieser Säure. Aufgrund seiner ungewöhnlichen Struktur hat Kohlensuboxid seit seiner Entdeckung vorwiegend das Interesse der Theoretischen und Physikalischen Chemie erweckt. Über die Ergebnisse dieser Forschungen existiert eine neuere Zusammenfassung<sup>[5]</sup>. Im folgenden wird daher nur kurz auf jüngste Ergebnisse zur Struktur von  $C_3O_2$  eingegangen. Ziel des vorliegenden Fortschrittsberichtes soll es vor allem sein, neuere,

in den letzten Jahren entwickelten Anwendungsmöglichkeiten des Kohlensuboxids in der präparativen Organischen Chemie (insbesondere zur Darstellung heterocyclischer Verbindungen) aufzuzeigen<sup>[6]</sup>.

### 2. Darstellung von Kohlensuboxid

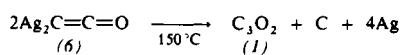
Von der großen Zahl von Reaktionen, bei denen bekanntermaßen  $C_3O_2$  entsteht, kommen für die Darstellung im Laboratorium nur vier in Betracht:



- Die schon von Diels<sup>[4]</sup> benutzte Dehydratisierung der Malonsäure (2) mit  $P_4O_{10}$  bei  $140-150^\circ C$  (ca. 23% Ausb.),
- die thermische Zersetzung von  $O,O$ -Diacetylweinsäure-anhydrid (2,5-Dioxotetrahydrofurane-3,4-diyldiacetate) (3) im Vakuum bei  $600-700^\circ C$  (46–68%) oder unter Normaldruck bei  $770^\circ C$  (ca. 45% Ausb.)<sup>[7]</sup>,
- die Pyrolyse von Oxalessigsäure-diäthylester (4) in Gegenwart von Acetanhydrid bei  $850-880^\circ C$  (48% Ausb.)<sup>[9]</sup>, und
- die Enthalogenierung von Dibrommalonylchlorid (5) mit Zinkspänen in siedendem Äther (ca. 80% Ausb.)<sup>[10,11]</sup>.

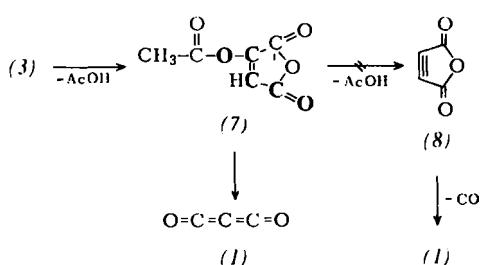
[\*] Prof. Dr. Th. Kappe und Prof. Dr. E. Ziegler  
Institut für Organische Chemie der Universität  
A-8010 Graz, Heinrichstraße 28 (Österreich)

Diese Darstellungsverfahren sind in den vorliegenden Zusammenfassungen<sup>[5, 6]</sup> ausführlich und teilweise<sup>[6e]</sup> mit Abbildungen der verwendeten Apparaturen angeführt. (1) soll auch bei der thermischen Zersetzung von Silberketenid (6), welches aus Silberacetat und Acetanhydrid in Pyridin zugänglich ist, in quantitativer Ausbeute und hoher Reinheit entstehen<sup>[12]</sup>:

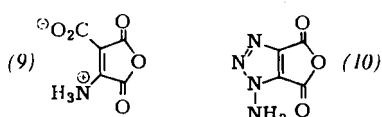


Eine präparative Ausnutzung dieses Verfahrens scheint bisher [wahrscheinlich wegen der Explosionsgefährlichkeit von (6)] noch nicht versucht worden zu sein.

Wohl die wichtigste Darstellung von (1) ist die aus Diacetylweinsäure-anhydrid (3). Die Bildungsreaktion von (1) ist jedoch bis in die jüngste Zeit falsch interpretiert worden. Bereits Ott<sup>[13]</sup>, der Entdecker der Reaktion, formulierte zunächst die später bestätigte Eliminierung von Essigsäure zum Acetoxymaleinsäure-anhydrid (7); ein weiterer Verlust von Essigsäure sollte zum Acetylendicarbonsäure-anhydrid (8) führen, welches unter Decarbonylierung zu (1) fragmentiert. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Dashkevich<sup>[9]</sup>, der noch 1960 aus Experimenten mit <sup>14</sup>C-markiertem (3) und (4) ableitete, daß das Hetarin (8) in beiden Fällen Zwischenprodukt bei der Darstellung von (1) sein muß, konnten 1968 Crombie, Gilbert und Houghton<sup>[8]</sup> durch Verwendung von fünf in verschiedenen Positionen <sup>14</sup>C-markierten Diacetylweinsäure-anhydriden (3) und Acetoxymaleinsäure-anhydriden (7) sowie des in den Estersauerstoff-Funktionen <sup>18</sup>O-markierten (3) eindeutig beweisen, daß (8) (oder ein anderes symmetrisches Derivat) keinesfalls als Zwischenprodukt in Frage kommt. Vielmehr wird C<sup>1</sup> in (3) bzw. (7) eliminiert, und ein O-Atom der 2-Hydroxygruppe der ursprünglichen Weinsäure bleibt erhalten; d.h. C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> entsteht aus den in Formel (7) fettgedruckten Atomen<sup>[14]</sup>.



Der Frage, ob das Hetarin (8) Zwischenprodukt bei der Pyrolyse von (3), (4) und (7) ist, kommt insofern Bedeutung zu, als im gegebenen Falle andere Methoden der Arin-Chemie zur Darstellung von (1) herangezogen werden könnten: z.B.



die Diazotierung des Anhydrids (9) oder die Umsetzung des Aminotriazols (10) mit Bleitetraacetat.

### 3. Struktur von Kohlensuboxid

Die geometrische und elektronische Struktur des Kohlensuboxids ist in den letzten Jahren eingehend untersucht wor-

den<sup>[15-17]</sup>. Die Frage, ob C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> eine lineare, gewinkelte oder „Zick-zack“-Struktur<sup>[18]</sup> habe, schien durch genaue Analysen des IR-Spektrums<sup>[19-22]</sup> eindeutig zugunsten der linearen Geometrie entschieden, als 1969 Smith und Barrett<sup>[23]</sup> aufgrund gewisser Eigenschaften des Schwingungsspektrums die Hypothese aufstellten, daß C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> ein nur quasilineares Molekül sei, wobei die Frequenz der Bending-Schwingung am zentralen C-Atom 63 cm<sup>-1</sup> ist. Experimentell ist kürzlich<sup>[16]</sup> durch Ablenkungsversuche an Molekularstrahlen von C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> in inhomogenen elektrischen Feldern gezeigt worden, daß der Winkel am mittleren C-Atom höchstens um 9° von der linearer Konfiguration abweichen kann. Ein ähnliches Resultat ergibt sich auch aus der Elektronenbeugung<sup>[24]</sup> an C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

Neuere ab-initio-Rechnungen mit Geometriesuche von Sabin und Kim<sup>[17]</sup> deuten jedoch nicht auf das Vorhandensein einer niedrigen Energieschwelle für eine Bending-Schwingung um das zentrale C-Atom hin. Es zeigt sich vielmehr ein starker Energieanstieg selbst für kleine Abweichungen (1°) von der linearen Struktur. Die C=C- bzw. C=O-Abstände betragen nach dieser Rechnung<sup>[17]</sup> 1.332 bzw. 1.243 Å (± 0.005 Å) (gemessen ca. 1.29 bzw. 1.17 Å<sup>[25]</sup>); die sich ergebenden π-Orbitalenergien sind in Tabelle 1 zusammen mit ab-initio-Ergebnissen und von Siegbahn<sup>[26]</sup> aus Photoelektronenspektren berechneten Werten angeführt.

Tabelle 1. π-Orbitalenergien [eV] in Kohlensuboxid (1).

Methode	1 π <sub>u</sub>	1 π <sub>g</sub>	2 π <sub>u</sub>
ab initio [17]	-18.66	-17.69	-11.89
ab initio [26]	-18.72	-17.74	-11.12
aus ESCA-Werten [26]	-16.0	-15.0	-10.8 ± 0.2

Tabelle 2 zeigt die – auch für das chemische Verhalten interessante – Ladungsverteilung des Kohlensuboxids. Die ungewöhnlich hohe negative Ladung am zentralen Atom C<sup>2</sup> überrascht. Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung der Werte, welche sich aus den experimentell bestimmten ESCA-Werten berechnen lassen<sup>[26]</sup>, mit denen einer CNDO/2-Rechnung von Olsen und Burnelle<sup>[27]</sup> sowie der ab-initio-Rechnung von Sabin und Kim<sup>[17]</sup>, während die ab-initio-Werte von Siegbahn<sup>[26]</sup> eine noch höhere Polarisation voraussagen.

Tabelle 2. Ladungsverteilung in O=C<sup>1</sup>=C<sup>2</sup>=C=O (1).

	O	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>
Ber. aus ESCA-Werten [26]	-0.28	+0.45	-0.33
CNDO/2 [27]	-0.28	+0.46	-0.36
ab initio [17]	-0.260	+0.419	-0.318
ab initio [26]	-0.25	+0.59	-0.68

### 4. Reaktionen von Kohlensuboxid

Kohlensuboxid (1) ist als doppelt dehydratisierte Malonsäure äußerst reaktionsfreudig. Es ist daher nicht überraschend, daß mit C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> Reaktionen gelingen, die mit anderen Malonsäure-Derivaten nur mit unbefriedigenden Ausbeuten oder gar nicht durchführbar sind. Viele der Umsetzungen mit (1) laufen sogar unterhalb von 0°C ab. Darüber hinaus ist C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> ein „sauberes“ Reagens: formal sind alle Reaktionsprodukte Addukte von (1) an das Substrat, d. h. es entstehen keine Nebenprodukte wie HCl oder chlorierte Phenole bei Umsetzungen

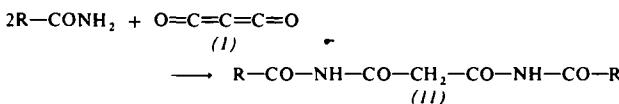
mit Malonylchlorid bzw. reaktiven Malonestern<sup>[28, 29]</sup>. Der Vorteil der Anwendung von (1) bei empfindlichen Substraten oder Endprodukten liegt auf der Hand. Katalysatoren wie AlCl<sub>3</sub>, aber auch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder *p*-Toluolsulfonsäure, können die elektrophile Potenz von (1) beträchtlich erhöhen.

#### 4.1. Reaktionen mit Nucleophilen zu offenkettigen Malonsäure-Derivaten<sup>[6d, 6e]</sup>

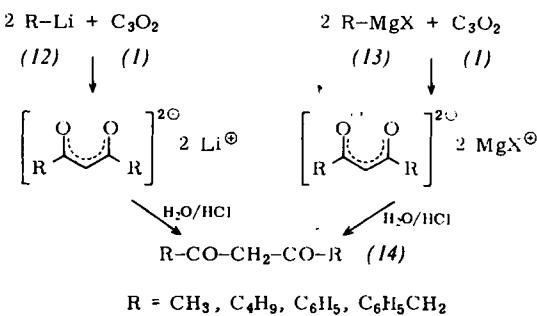
Nucleophile Substanzen (NuH) wie aliphatische oder aromatische Amine<sup>[6d, 6e]</sup>, Alkohole<sup>[6d, 6e, 30]</sup>, Phenole<sup>[6d, 6e, 30]</sup> oder Thiole<sup>[30, 31]</sup> reagieren im Überschuß mit C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> glatt zu Malonsäureamiden, Estern oder Thioestern.



Die Umsetzung mit Wasser verläuft relativ langsam (mit D<sub>2</sub>O bildet sich Perdeuteriomalonsäure<sup>[32]</sup>). Die Reaktion von Aminen<sup>[33]</sup>, Anilinen<sup>[34]</sup>, Aminosäuren<sup>[33, 35]</sup> und Proteinen<sup>[36]</sup> läßt sich daher auch in gepufferten wäßrigen Lösungen durchführen. Hegar<sup>[37]</sup> untersuchte die Addition z. B. von Phenol an (1) in wäßrigen Lösungen im pH-Bereich von 1–14 bei 0°C. Hierbei erhielt er ausschließlich den Malonsäure-diphenylester; das Maximum der Ausbeute lag bei pH = 11. Die Bildung von Malonsäure-alkylestern wird nicht nur durch Säuren katalysiert<sup>[30]</sup> (Steigerung der elektrophilen Potenz von C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>), sondern auch durch die entsprechenden Na-Alkoholate (Überführung des Substrates in das wesentlich nucleophilere Anion). Die Ausbeute an Estern wird so fast quantitativ<sup>[38]</sup>. Auch Oxime<sup>[6a, 39]</sup>, Hydroxylamin und dessen *N*-substituierte Derivate<sup>[40]</sup>, Amidoxime<sup>[41]</sup> und z. T. auch deren Äther<sup>[42]</sup> geben im allgemeinen offenkettige Malonsäure-Derivate. In einigen Fällen sind auch aus Säureamiden (nicht jedoch aus Thioamiden, vgl. Abschnitt 4.3.2) die offenkettigen Malonsäure-bis(acylamide) (11) erhalten worden<sup>[43]</sup>.



Analog gibt die Einwirkung von überschüssigen Organolithium-Verbindungen (12) oder Grignard-Verbindungen (13) auf C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> in Äther nach Hydrolyse β-Diketone (14)<sup>[44, 45]</sup>, ggf. in enolisierte Form.



#### 4.2. Reaktionen zu Ketencarbonsäure-Derivaten und Acylketenen

Nucleophile Substanzen addieren sich an C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> schrittweise über Ketencarbonsäure-Derivate wie (15). Staudinger<sup>[46]</sup> stellte schon 1912 fest, daß beispielsweise die nichtkatalysierte

Umsetzung von Alkoholen mit (1) langsamer als mit anderen Ketenen verläuft und bei niedrigen Temperaturen noch nach Tagen unverändertes C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> nachweisbar ist. Quantitative Untersuchungen dieses Vorganges wurden erst in jüngster Zeit auf gas-chromatographischem Wege vorgenommen<sup>[47, 48]</sup>. Das bemerkenswerte Ergebnis dieser Arbeiten ist die Tatsache, daß (im Gegensatz zu früheren Annahmen<sup>[6f]</sup>) die Geschwindigkeitskonstante des ersten Reaktionsschrittes, nämlich der Bildung des Ketencarbonsäure-Derivates [z. B. des Esters (15)], in allen untersuchten Fällen mehr als doppelt so groß ist wie die des zweiten Schrittes. Es ist daher bei Umsetzungen von (1) mit nucleophilen Substanzen (auch wenn diese im Überschuß angewendet werden) stets mit einer relativ hohen Konzentration des Zwischenproduktes zu rechnen. Abbildung 1 zeigt den zeitlichen Verlauf der Addition von 1-Propanol an C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

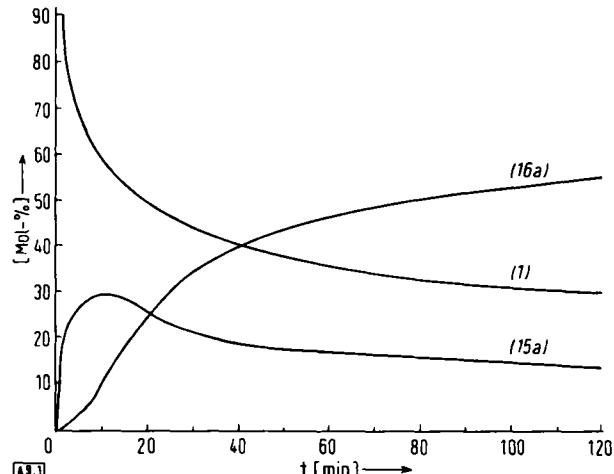
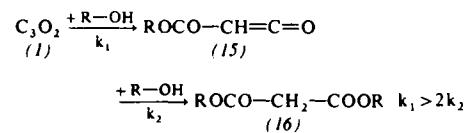
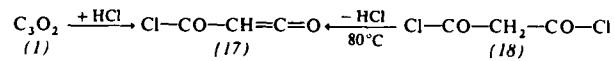


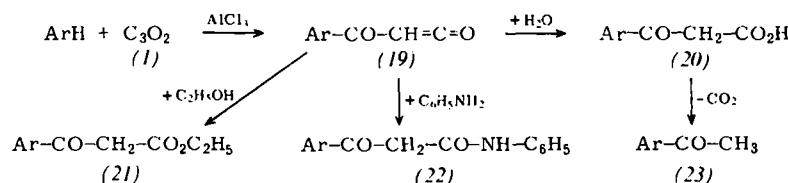
Abb. 1. Reaktionskurve der Umsetzung von 3.3 mmol C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (1) mit 10 mmol 1-Propanol in 30 ml Äther bei 20°C (nach [48]). Zwischenprodukt Ketencarbonsäure-n-propylester (15a), Endprodukt Malonsäure-di-n-propylester (16a).

Die Rückreaktion, die Entstehung derartiger Ketencarbonsäure-Derivate als reaktive Zwischenprodukte bei der Thermolyse von Malonsäureestern [d. h. (16) → (15)], ist bereits 1955 gefordert worden<sup>[49, 28]</sup>. Ziegler und Sterk<sup>[50]</sup> konnten 1967 durch IR-Spektroskopie zeigen, daß beim Erhitzen von Malonylchlorid (18) auf 80°C das gleiche Ketencarbonsäurechlorid (17) entsteht wie beim Mischen von gasförmigen HCl und C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Die Addition von Alkoholen an (1) unter Bildung von (15) läßt sich ebenfalls IR-spektroskopisch erkennen, während die Spaltung von Malonsäurearylestern zu Ketencarbonsäureestern mit dieser Methode erst bei ca. 250°C nachweisbar wird<sup>[51]</sup>.

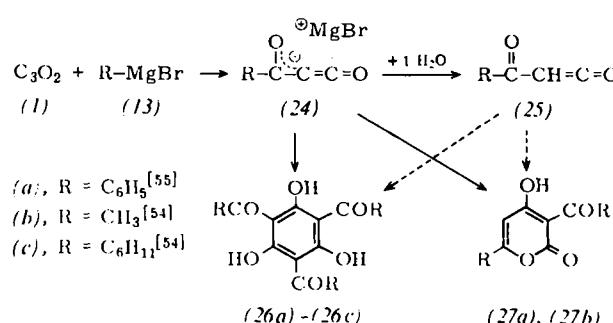


Das intermediäre Auftreten von relativ reaktionsträgen Ketencarbonsäure-Derivaten oder Acylketenen bei Reaktionen

von (1) mit Nucleophilen ermöglicht es, gemischtfunktionelle Derivate der Malonsäure zu gewinnen. Die Friedel-Crafts-Acylierung von Aromaten mit  $C_3O_2$  liefert im allgemeinen nach Hydrolyse und Decarboxylierung der Aroylessigsäuren (20) lediglich die Methylketone (23)<sup>[52]</sup>. Die Existenz des Aldoketens (19) läßt sich jedoch nachweisen, wenn man den Reaktionsansatz nicht mit Wasser, sondern mit Äthanol oder Anilin umsetzt. In diesem Falle entstehen Aroylessigsäure-äthylester (21) bzw. Aroylacetanilide (22)<sup>[53]</sup>.



Auch die Reaktion der Grignard-Verbindungen (13a)–(13c) mit  $C_3O_2$  im Molverhältnis 1:1 liefert über die Stufe der nicht isolierbaren Acylketene als Hauptprodukte die 2,4,6-Triacyl-phloroglucine (26a)–(26c); als Nebenprodukte lassen sich die 4-Hydroxy-2-pyrone (27a) und (27b) isolieren<sup>[54, 55]</sup>. Im Falle der am besten untersuchten<sup>[55]</sup> Umsetzung von (13a) konnte überdies die Bildung von Acetophenon,  $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ , $\beta$ -diphenyl-propionsäure, Benzophenon, Triphe-



nylmethanol und Biphenyl nachgewiesen werden<sup>[56]</sup>. Es ist wahrscheinlich, daß hierbei die Trimerisierung zu den Phloroglucinen (26) und die Dimerisierung zu den Pyronen (27) nicht über die freien Acylketene (25), sondern direkt über deren MgBr-Komplexe verläuft<sup>[55]</sup>. Während die Dimerisierung von Acylketenen zu 6-substituierten 3-Acy-4-hydroxy-2-pyronen vom Typ (27) seit langem bekannt ist<sup>[57]</sup>, scheint die Trimerisierung eines Aldoketens zu einem Phloroglucin-Derivat bisher nur beim Benzylketen beobachtet worden zu sein<sup>[58]</sup>.

#### 4.3. Reaktionen zu Heterocyclen

Bei Reaktionen von  $C_3O_2$  mit Substanzen, die zwei nucleophile Zentren im Molekül enthalten, können naturgemäß über die intermediär auftretenden Acylketene Ringschlüsse eintreten. Voraussetzungen für diesen Reaktionsverlauf sind:

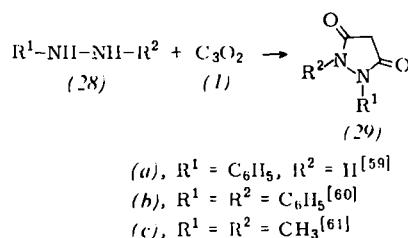
a) Eine günstige räumliche Stellung der beiden nucleophilen Atome zueinander (1,2; 1,3; 1,4-Position, wobei die Zahl der aus 1,3-Position resultierenden sechsgliedrigen Heterocyclen bisher bei weitem überwiegt), und b) eine etwa vergleichbare Nucleophilie der beiden Zentren (im anderen Falle resultieren vorwiegend offenkettige Produkte). In Grenzfällen, in denen neben offenkettigen Malonsäure-Derivaten auch cyclische Pro-

dakte entstehen, sollte durch Anwendung des Verdünnungsprinzips die Ausbeute an letzteren (insbesondere wegen der verhältnismäßig langen Lebensdauer der Ketencarbonsäure-Zwischenstufen) zu steigern sein. Systematische Untersuchungen zu diesem Punkt stehen allerdings noch aus.

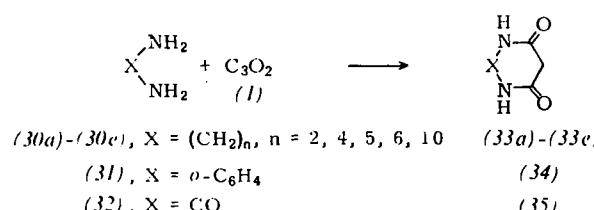
##### 4.3.1. Heterocyclen mit zwei N-Atomen

Die Umsetzung von  $C_3O_2$  mit Phenylhydrazin zum 1-Phenyl-pyrazolidin-3,5-dion (29a) wurde bereits 1924 von Van Al-

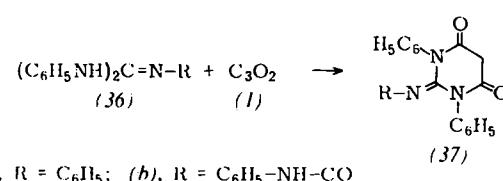
phen<sup>[59]</sup> beschrieben. Über Reaktionen mit weiteren substituierten Hydrazinen, einschließlich des sonst nur schwer „malonylierbaren“ Hydrazobenzols (28b), zu Pyrazolidin-dionen ist später berichtet worden<sup>[60–62]</sup>. Unsubstituiertes Hydrazin gibt hingegen nur lineare Polymere<sup>[61]</sup>.



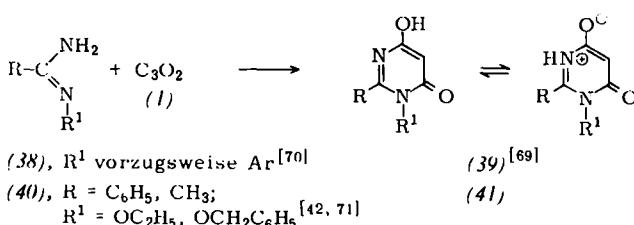
Langsames Einleiten von  $C_3O_2$  in eine verdünnte ätherische Lösung der aliphatischen Diamine (30a)–(30e) liefert die 7- bis 15gliedrigen cyclischen Malonsäurediamide (33a)–(33e) in quantitativer Ausbeute<sup>[61, 63]</sup>. Rasche Zugabe von (1) – etwa durch Schütteln einer toluolischen  $C_3O_2$ -Lösung mit einer wäßrigen Diaminolösung – führt hingegen zu linearen Polyamiden<sup>[37, 64]</sup>.



Aus *o*-Phenyldiamin (31) erhält man 1*H*-1,5-Benzodiazepin-2,4(3*H*, 5*H*)-dion (34)<sup>[59]</sup>, und Harnstoff (32) gibt glatt Barbitursäure (35) (75% in Aceton +  $\text{AlCl}_3$ <sup>[61]</sup>, 85% in DMF<sup>[65]</sup>). Während die Umsetzung von Diphenylguanidin neben einem offenkettigen Malonsäure-Derivat zwei isomere 2-Iminobarbitursäuren liefert, reagieren die dreifach substituierten Guanidine (36a) und (36b) einheitlich zu den 2-Iminobarbitursäuren (37a) bzw. (37b)<sup>[66]</sup>.

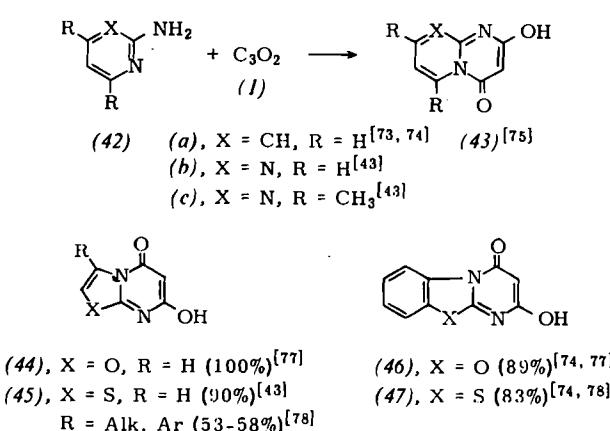


Amidine (38) geben mit Malonester in Gegenwart von Na-Alkoholat<sup>[67]</sup> oder mit Malonylchlorid<sup>[68]</sup> in mäßigen Ausbeuten Hydroxypyrimidone (39)<sup>[69]</sup>; Kohlensuboxid als cyclisierendes Reagens führt jedoch schon in der Kälte zu fast quantitativen Umsatz. Besonders gute Ergebnisse werden mit *N*-arylstituierten Benzamidinen erzielt<sup>[70]</sup> (vgl. auch Abschnitt 4.3.5.2).

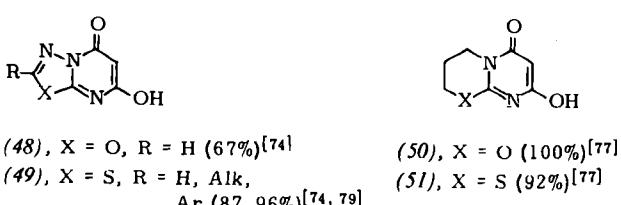


Amidoximäther reagieren mit Malonylchlorid ausschließlich zu Pyranopyrimidin-dionen<sup>[71]</sup>. Es konnte jedoch am Beispiel der Acet- und Benzamidoximäther (40) gezeigt werden, daß mit C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> bei -20°C auch die Grundkörper, in diesem Falle die *N*-Alkoxy-pyrimidone (41), zugänglich sind<sup>[42, 71]</sup>.

α-Amino-N-heterocyclen wie 2-Aminopyridine, -pyrimidine, -oxazole, -thiazole etc. lassen sich als cyclische Amidine auffassen. Es ist daher nicht überraschend, daß Substanzen dieser Klasse mit C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> außergewöhnlich leicht zu kondensierten Hydroxypyrimidonen reagieren, welche zum Teil auf andere Weise schwer oder überhaupt nicht zugänglich sind. So erhält man aus 2-Aminopyridin (42a) das schon 1924 von Tschitschibabin<sup>[72]</sup> erstmal synthetisierte „Malonyl-α-aminopyridin“ (43a)<sup>[73-75]</sup>. Auch die 2-Aminopyrimidine (42b) und (42c) geben in praktisch quantitativer Ausbeute die Pyrimido-pyrimidine (43b) bzw. (43c)<sup>[43]</sup>. Komplizierter verlaufen Cyclisierungen mit nicht symmetrisch substituierten 2-Aminopyrimidinen, bei denen der Ringschluß in Abhängigkeit vom Substituenten in zwei Richtungen verlaufen kann<sup>[76]</sup>.



Analog reagieren 2-Aminooxazol bzw. 2-Aminothiazol zu den kondensierten Pyrimidinen (44)<sup>[77]</sup> bzw. (45)<sup>[43, 78]</sup>. 2-Aminobenzoxazol und 2-Aminobenzothiazol ergeben (46)<sup>[74]</sup> bzw.

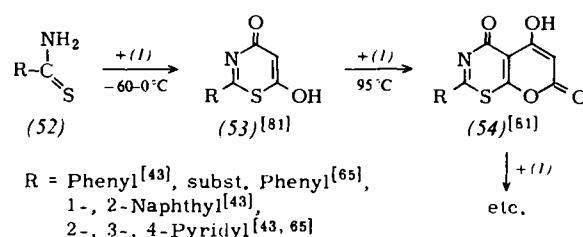


(47)<sup>[74, 78]</sup>. Aus 2-Amino-1,3,4-oxadiazol bzw. den 2-Amino-1,3,4-thiadiazolen und (1) erhält man (48)<sup>[74]</sup> bzw. die Verbindungen (49)<sup>[74, 79]</sup>. Schließlich lassen sich aus 2-Amino-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazin bzw. -thiazin (50) bzw. (51) gewinnen<sup>[77]</sup>.

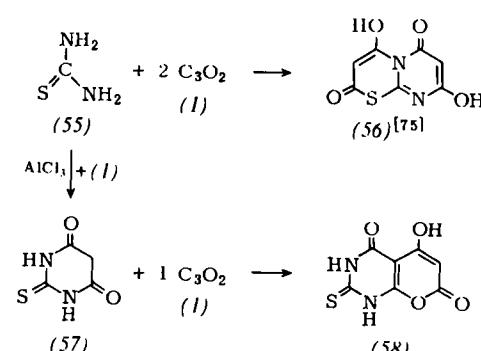
#### 4.3.2. Heterocyclen mit einem N- und einem S-Atom

Wie in Abschnitt 4.1 erwähnt, geben Säureamide mit C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> lediglich offenkettige Malonsäure-Derivate<sup>[43]</sup>. Thioamide (52) verhalten sich aus Gründen der etwa vergleichbaren Nucleophilie ihrer N- und S-Atome anders. So reagieren Thiobenzamid<sup>[43]</sup> und substituierte Thiobenzamide bereits bei -60°C<sup>[65]</sup> in praktisch quantitativen Ausbeuten zu 6-Hydroxy-1,3-thiazin-4-onen (53)<sup>[80-82]</sup>. Heterocyclische Thioamide wie Nicotinsäure-, Isonicotinsäure- und Picolinsäure-thioamid verhalten sich analog<sup>[43, 65]</sup>.

Bei Anwendung eines Überschusses an C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> und bei höheren Temperaturen tritt weitere Umsetzung mit (1) ein. Die Pyron-Derivate (54) sind hierbei noch leicht in reiner Form zu isolieren, während höhere Polypyrone nur noch als Gemische zu erhalten sind (vgl. auch Abschnitt 4.6)<sup>[43, 65]</sup>. An einem in siedendem Dioxan unlöslichen Präparat ließ sich z. B. die Addition von ca. 15 C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Molekülen (statistisches Mittel) nachweisen<sup>[43]</sup>.

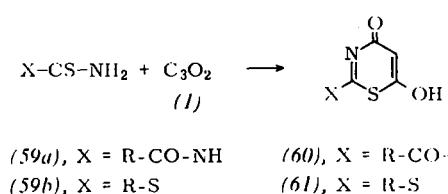


Thioharnstoff (55) und *N*-Aryl-thioharnstoffe reagieren nach Dashkevich<sup>[61, 83]</sup> in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> zu Thiobarbitursäure (57) bzw. deren *N*-Aryl-Derivaten. Ziegler<sup>[43]</sup> fand jedoch, daß Thioharnstoff ohne AlCl<sub>3</sub> leicht zwei mol C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> addiert. Vor kurzem konnte gezeigt werden, daß bei dieser Reaktion der Schwefel in das bicyclische Ringsystem unter Bildung des Pyrimidothiazins (56) eingebaut wird<sup>[82]</sup>. Im Gegensatz



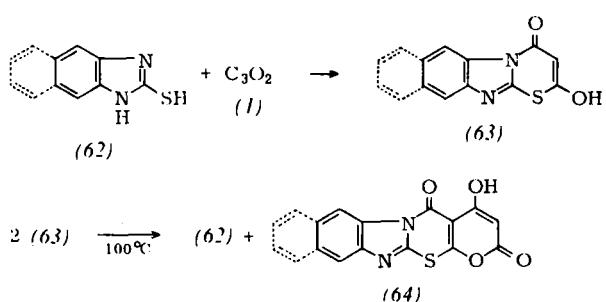
hierzu gibt Thiobarbitursäure (57) mit C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> unter Erhaltung der Thioxogruppe das Pyranopyrimidin (58)<sup>[82]</sup>. Daraus folgt, daß (57) nicht Zwischenprodukt bei der Entstehung von (56) sein kann. Thioharnstoff (55) reagiert vielmehr mit C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> als „Thioamid“ unter Bildung eines reaktiven 2-Aminothiazinons, welches sich als „Amidin“ sofort mit einem zweiten Molekül (1) zu (56) umsetzt (s. Abschnitt 4.3.1).

*N*-Acyl-thioharnstoffe (*59a*) liefern 2-Acylamino-6-hydroxy-1,3-thiazin-4-one (*60*)<sup>[83]</sup>, während Dithiocarbamidsäureester (*59b*) mit (*I*) in Acetonitril oder Essigester die entsprechenden 2-Alkyl-thio-Derivate (*61*) ergeben<sup>[84]</sup>.



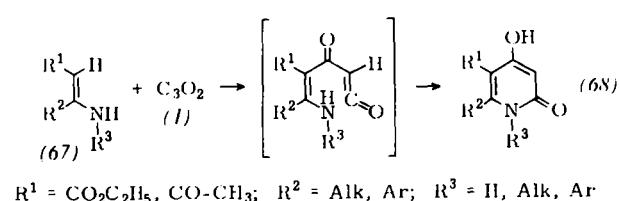
Ein bemerkenswertes Verhalten zeigt Benzimidazol-2-thiol (*62*), welches mit C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> zu einem thermolabilen 1:1-Addukt (*63*) cycloaddiert. Erhitzt man diese Verbindung wenige Minuten in der fünffachen Menge Pyridin, so zersetzt sie sich zu Benzimidazol-2-thiol (*62*) und dem Pyron-Derivat (*64*)<sup>[74]</sup>. Naphthimidazol-2-thiol verhält sich analog<sup>[74]</sup>.

Noch labiler ist das Additionsprodukt (*66*) aus 1,2,4-Triazol-3-thiol (*65*) und C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, welches beim Erhitzen in die Ausgangsstoffe zerfällt<sup>[74]</sup> [vgl. hierzu auch die Rückspaltung der mesomeren Thiazinbetaine (*121*)–(*123*)].



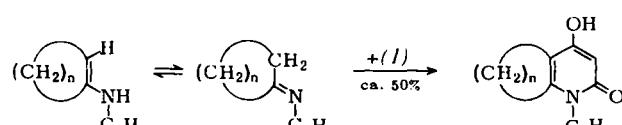
#### 4.3.3. Heterocyclen mit einem N-Atom

Enamin-Derivate (*67*), die aus β-Oxoestern oder β-Diketonen mit Ammoniak sowie primären aliphatischen oder aromatischen Aminen zugänglich sind, setzen sich bei 20°C mit C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> in glatter Reaktion zu 4-Hydroxy-2-pyridonen (*68*) um<sup>[85]</sup>.

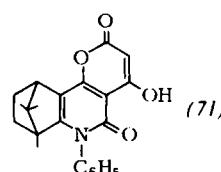


Etwas weniger leicht reagieren die Anile (*69a*)–(*69d*) mit C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (*I*) in Äther zu den bicyclischen 4-Hydroxy-2-pyridonen (*70a*)–(*70d*)<sup>[86]</sup>. Eine Ausnahme bildet hierbei das Anil des Camphers, welches nur unter drastischen Bedingungen (100°C, 4 h) mit (*I*) in schlechter Ausbeute das Pyranopyridindion (*71*) ergibt<sup>[86]</sup>.

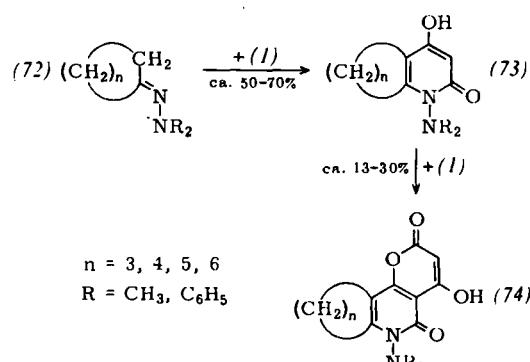
Analog lassen sich die Hydrazone (*72*) in Äther bei 40–80°C im Autoklaven zu den *N*-Amino-4-hydroxy-2-pyridonen um-



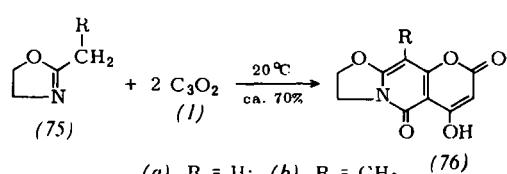
(69a)–(69d), n = 3, 4, 5, 6      (70a)–(70d)



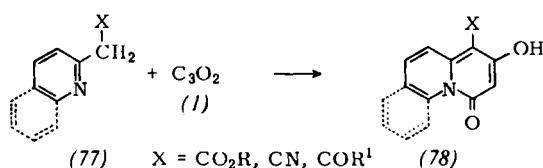
setzen, wobei jedoch als Nebenprodukte stets die (leicht abtrennbaren) Pyron-Derivate (*74*) anfallen<sup>[87]</sup>.



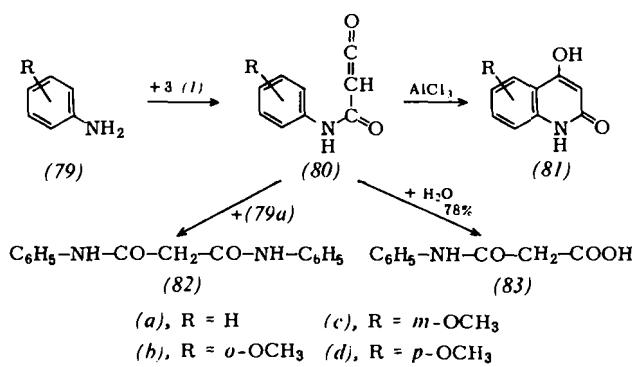
Eine weitere Verbindungsklasse, die in α-Stellung zu einer C=N-Doppelbindung eine aktive Methyl- oder Methylengruppe aufweist, sind Imidsäureester. Aus cyclischen Imidsäureestern vom Typ der 2-Oxazoline (*75*) entstehen in Äther selbst bei 20°C lediglich Additionsprodukte mit 2 mol C<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>[88]</sup>.



α-Picolin reagiert nicht mit C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Aktiviert man jedoch die Seitenkette durch eine Ester-<sup>[29]</sup>, Nitril-<sup>[29]</sup> oder Acyl-Gruppe<sup>[89]</sup>, so erhält man aus (*77*) in praktisch quantitativen Ausbeuten die 2-Hydroxy-4-chinolizinone (*78*). In gleicher Weise setzt sich auch der 2-Chinolylessigsäureester zum Benzo-Derivat<sup>[190]</sup> um.



Die Umsetzung von C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> mit überschüssigem Anilin liefert quantitativ Malonsäuredianilid (*82*). Diese Reaktion wird häufig zur quantitativen Bestimmung<sup>[6e]</sup> des C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Gehaltes von Lösungen herangezogen, eine Methode, die bereits von *Diels*<sup>[39]</sup> angewendet worden ist. *Omori*<sup>[91]</sup> hat jedoch kürzlich gezeigt, daß in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> in siedendem Benzol

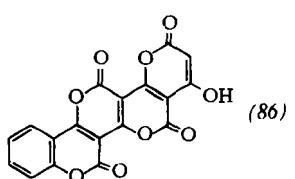
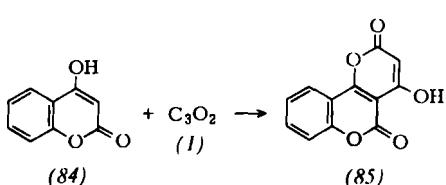


bei einem Molverhältnis  $\text{C}_3\text{O}_2$ :Anilin = 3:1 in 17% Ausbeute 4-Hydroxy-chinolon (81a) neben (82) entsteht. Das zwischenzeitliche Auftreten des Ketencarbonsäureanilid (80) kann durch die Bildung von Malonsäurehalbanilid (83) (78%) bei Zugabe von Wasser zum Reaktionsansatz – vor dem Erhitzen in Benzol – bewiesen werden. Höhere Ausbeuten (bis 67%) an substituierten Chinolonen (81b)–(81d) erreicht man bei Verwendung von Methoxyanilinen (79b)–(79d). Bekanntlich gibt Malonsäuredianilid (82) bei 245–250°C in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  in 93proz. Ausbeute 4-Hydroxy-chinolon (81a)<sup>[92]</sup>; in siedendem Benzol (80°C) entsteht diese Verbindung aus (82) und  $\text{AlCl}_3$  nicht einmal spurenweise<sup>[93]</sup>.

#### 4.3.4. Heterocyclen mit einem O-Atom

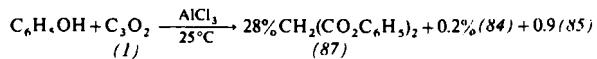
Im vorangehenden Abschnitt sind bereits wiederholt Ringschlußreaktionen des  $\text{C}_3\text{O}_2$  zu Heterocyclen mit einem O-Atom als Neben- oder Folgereaktion behandelt worden, so z.B. zu den Pyron-Derivaten (54), (58), (64), (71), (74) und (76). Diese Eigenschaft des  $\text{C}_3\text{O}_2$ , mit Heterocyclen mit der Malonyl-Gruppierung und anderen elektronenreichen Phenolen unter Anellierung eines 4-Hydroxy-2-pyronsystems zu reagieren, hat Ziegler<sup>[94]</sup> bereits 1961 erkannt. Nachdem 4-Hydroxy-2-pyrene wiederum eine reaktive Malonyl-Gruppierung enthalten und als elektronenreiches phenolisches System angesehen werden können, läßt sich diese Reaktion bei Anwesenheit von überschüssigem  $\text{C}_3\text{O}_2$  weiter zu Polypyron-Derivaten führen. Über die konstitutionelle Verwandtschaft dieser Verbindungsklasse zur „roten Kohle“ wird in Abschnitt 4.6 berichtet. Im folgenden sei die Umsetzung von Kohlensuboxid mit phenolischen Verbindungen, Ketonen und 1,3-Diketonen besprochen.

4-Hydroxy-cumarin (84) – selbst ein „Malonsäure-Derivat“, welches in hoher Ausbeute durch Eigencyclisierung des Malonsäure-diphenylesters (87) bei 150°C in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$



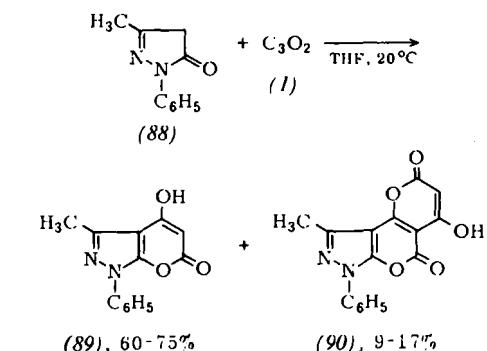
entsteht<sup>[95]</sup> – addiert bei 90°C in THF ein mol  $\text{C}_3\text{O}_2$  unter Bildung des Pyron-Derivates (85) (ca. 50% Ausbeute). Daneben entstehen Polypyrone wie (86), welches formal durch Addition von 4 mol  $\text{C}_3\text{O}_2$  an Phenol aufgebaut ist, und das man auch schrittweise über reaktive Malonester synthetisieren kann<sup>[94, 96]</sup>.

Bei der direkten Reaktion von  $\text{C}_3\text{O}_2$  mit Phenol in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$ <sup>[97]</sup> entstehen (z. B. in Tetrachloräthan) als Hauptprodukt 28% Malonsäure-diphenylester (87) sowie in sehr geringer Menge die Verbindungen (84) und (85). Bei Verwendung von *o*-, *m*- und *p*-Kresol steigt die Ausbeute an 4-Hydroxy-cumarinen auf ca. 10%, während die der Pyron-Derivate

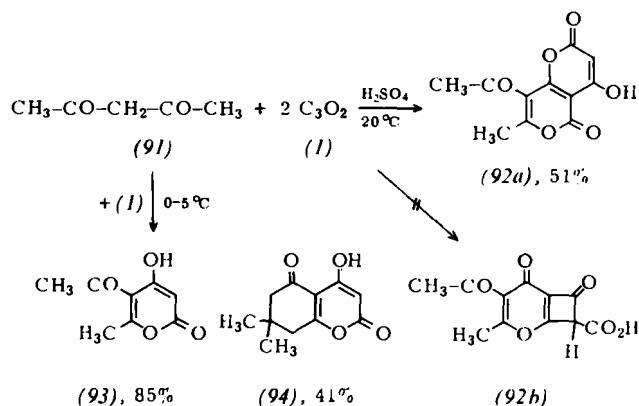


mit 0.5 bis 1.1% gleich bleibt. In Gegenwart von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bilden sich jedoch nur Malonester<sup>[97]</sup>.

Eine Ringschlußreaktion mit (1) zu Heterocyclen mit einem O-Atom geht auch Methyl-phenylpyrazolon (88) ein. In Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen fällt neben dem Pyranopyrazolon (89) auch Pyranopyranopyrazol-dion (90) an<sup>[43]</sup>.



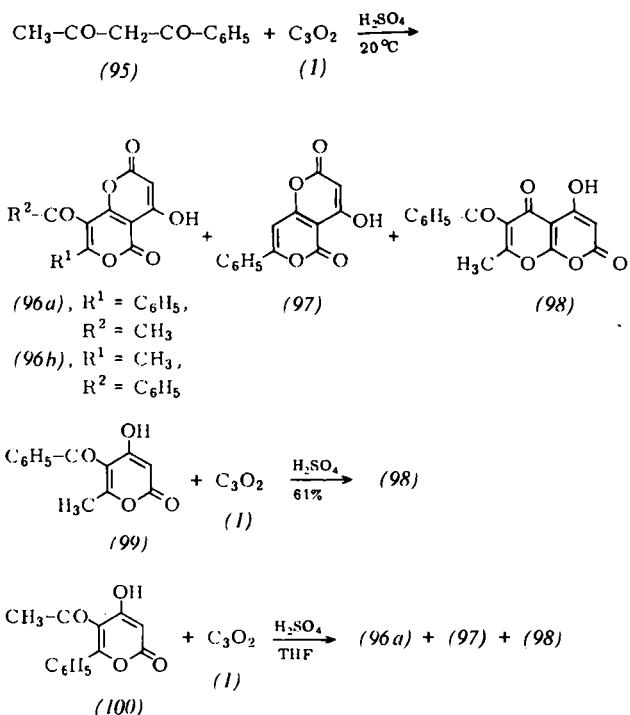
Die Einwirkung von  $\text{C}_3\text{O}_2$  auf  $\beta$ -Diketone und  $\beta$ -Oxoester in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist erstmals von Hegar<sup>[37]</sup> beschrieben worden. Dieser Autor zeigte, daß sich z. B. Pentandion (91) in Äther mit 2 mol  $\text{C}_3\text{O}_2$  umsetzt, und formulierte



das Produkt als Cyclobutapyran-Derivat (92b). Hradetzky und Ziegler<sup>[98]</sup> konnten jedoch nachweisen, daß es sich um das isomere Pyranopyran-dion (92a) handelt und daß diese Reaktion mit 2  $\text{C}_3\text{O}_2$  auf eine Reihe weiterer  $\beta$ -Diketone in gleicher Weise übertragbar ist. Später fand Omori<sup>[99]</sup>, daß bei Einsatz äquimolarer Mengen (91) und (1) unterhalb von 5°C auch das 1:1-Addukt (93) in guter Ausbeute zugäng-

lich ist; unter analogen Bedingungen erhielt er aus Dimedon das Tetrahydrocumarin-Derivat (94)<sup>[97]</sup>.

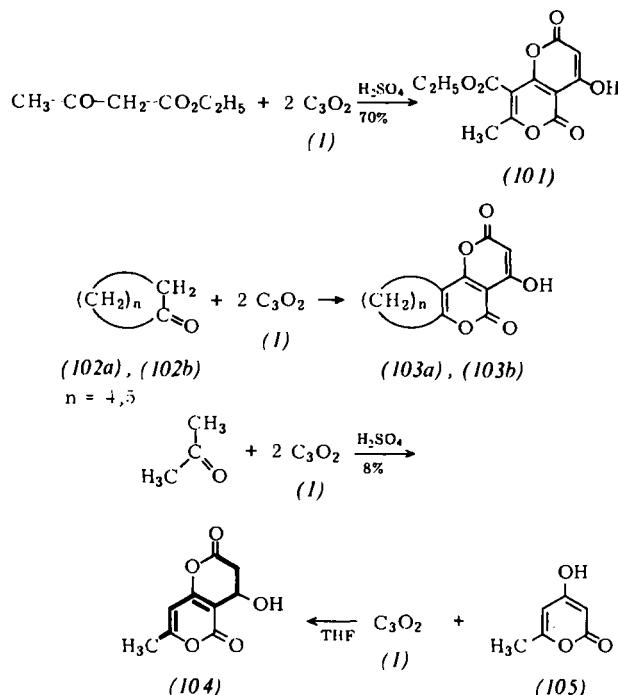
Wesentlich komplizierter verläuft die Reaktion von  $C_3O_2$  mit unsymmetrischen  $\beta$ -Diketonen wie Benzoylaceton (95). Bei einer 2:1-Addition wären aufgrund des ambifunktionellen Charakters von (95) die isomeren Pyranopyran-dione (96a) und (96b) zu erwarten. Tatsächlich isolierte Omori<sup>[99]</sup> bei der Umsetzung von (95) mit  $C_3O_2$  zwei Reaktionsprodukte, die er – wahrscheinlich in Unkenntnis einer älteren Untersuchung<sup>[100]</sup> – als (96a) und (96b) formulierte. Nach Ziegler et al.<sup>[100]</sup> entsteht jedoch als Hauptprodukt bei längerer Einwirkung (8 Tage) von (1) auf (95) in Äther in Gegenwart von  $H_2SO_4$  das „ $\alpha,\gamma$ -Pyronopyron“ (98) und das entacylierte<sup>[101]</sup> „ $\alpha,\alpha$ -Pyronopyron“ (97)<sup>[102]</sup>. Wegen der Ähnlichkeit der Schmelzpunkte<sup>[100, 102]</sup> und der spektroskopischen Daten<sup>[102c]</sup> besteht Grund zur Annahme, daß die von Omori<sup>[99]</sup> als (96a) formulierte Substanz in Wirklichkeit (97) ist<sup>[103]</sup>.



Dieses auf den ersten Blick etwas unübersichtliche Verhalten des Benzoylacetons (95) läßt sich nicht nur durch die Tatsache erklären, daß (95) z. B. mit Malonylchlorid primär die beiden isomeren 4-Hydroxy-2-pyrone (99) und (100) ergibt (welche sicherlich auch Zwischenprodukte bei der Umsetzung mit  $C_3O_2$  sind), sondern vor allem dadurch, daß sich (100) beim Schmelzpunkt ( $168^{\circ}C$ ) oder unter Säurekatalyse in die Verbindung (99) umlagert<sup>[104]</sup>! Es ist daher auch verständlich, daß die stabile Substanz (99) mit  $C_3O_2$  in Gegenwart von  $H_2SO_4$  in guter Ausbeute nur (98) gibt, die umlagerungsfähige Verbindung (100) dagegen ein nur chromatographisch trennbares Gemisch von (96a), (97) und (98)<sup>[100]</sup>.

Während Acetessigester mit (1) in 70% Ausbeute das Pyranopyran-dion (101) liefert<sup>[99]</sup>, lassen sich einfache Ketone, ohne zusätzlich aktivierte Methylengruppe, nur schwer und in unbefriedigenden Ausbeuten in die Pyranopyran-dione überführen. So geben Cyclohexanon (102a) bzw. Cycloheptanon (102b)

nach 6–8 Wochen Reaktionszeit (ohne  $H_2SO_4$  als Katalysator) lediglich 10–15 % der Pyranopyran-dione (*103a*) bzw. (*103b*)<sup>[43]</sup>. Die Umsetzung von Aceton mit  $C_3O_2$  (in Äther mit  $H_2SO_4$ ) liefert nur 8 % des Pyranopyran-dions (*104*)<sup>[99]</sup>.



in etwas höherer Ausbeute lässt sich (104) jedoch aus Triacet-säurelacton (105) mit C<sub>2</sub>O darstellen<sup>[98]</sup>.

Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß 1,3-Dicarbonylverbindungen nur in Gegenwart von Protonensäuren mit  $C_3O_2$  reagieren. Für die katalytische Wirkung von  $H_2SO_4$  sind bisher drei Erklärungen vorgeschlagen worden: Die Bildung eines elektrophilen Kations ( $O=C=CH-\overset{\oplus}{C}=O$ ) durch Protonierung von  $C_3O_2$ <sup>[99]</sup>, die Entstehung reaktiver Schwefelsäure-Malonsäure-Anhydride<sup>[98]</sup>, und schließlich das Aufbrechen der Wasserstoffbrücken in den enolisierten Dicarbonylverbindungen durch die Mineralsäure<sup>[98]</sup>.

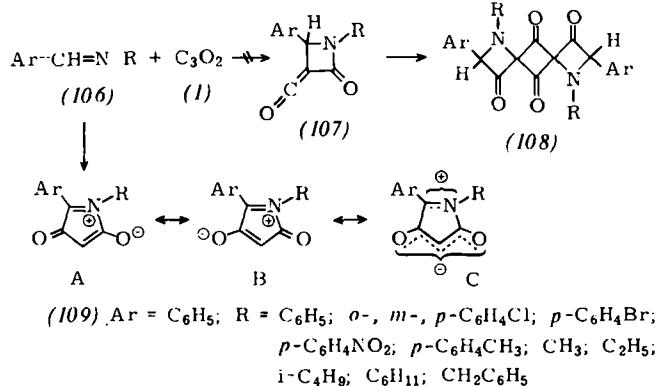
Alle Pyranopyran-dione geben mit Eisen(III)-Salzen intensiv farbige 3 : 1-Komplexe, die aus wäßrigem Medium mit Chloroform extrahierbar sind<sup>[9,3]</sup>.

Auf eine Tatsache soll hier besonders hingewiesen werden. Alle Pyranopyran-dione, wie sie in diesem Abschnitt beschrieben wurden, sind „geschützte“ Polyoxocarbonsäuren. Die Bedeutung dieser Substanzklasse – insbesondere der Polypyrrone wie etwa Verbindungen vom Typ (86) – für die Biosynthese phenolischer Naturstoffe ist bekannt<sup>[105]</sup>. Die geschützte β-Trioxocarbonsäurekette ist in Formel (104) durch Fettdruck hervorgehoben. Durch Einwirkung von Alkalien ausschließlich auf diese Verbindung lassen sich bei unterschiedlichen Bedingungen Orselinsäure, Orcin und weitere phenolische Verbindungen isolieren, welche wiederum als Zwischenprodukte für Naturstoffe fungieren können<sup>[96, 105]</sup>. Bisher sind für die Darstellung derartiger Polypyron-Verbindungen vorwiegend andere synthetische Verfahren herangezogen worden. Aufgrund des hier beschriebenen Materials scheint  $C_3O_2$  zum Aufbau derartiger Polypyrrone (= Polymalonylverbindungen) ebenfalls mit Vorteil verwendbar zu sein (vgl. auch Abschnitt 4.6).

### 4.3.5. Reaktionen zu mesoionischen Heterocyclen

#### 4.3.5.1. Fünfgliedrige Systeme

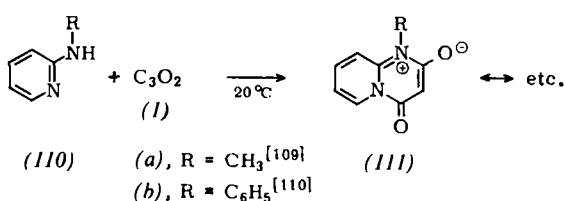
Es ist in Abschnitt 4.3.3 gezeigt worden, daß Azomethine mit  $\alpha$ -ständigen Methyl- oder Methylengruppen zu 4-Hydroxy-2-pyridonen reagieren. Fehlt diese acylierbare Gruppe, wie in den von Benzaldehyden abgeleiteten Azomethinen (106), so findet eine völlig neuartige Reaktion mit  $C_3O_2$  statt.



Die Umsetzung von Benzylidenanilin mit (1) ist zuerst von Dashkevich<sup>[106]</sup> beschrieben worden, der dem Produkt die Spirostruktur (108) zuordnete und die primäre [2+2]-Addition zum  $\beta$ -Lactam-keten (107) mit anschließender [2+2]-Dimersierung annahm (vgl. Abschnitt 4.4). Tatsächlich entsteht aber (wie massenspektrometrisch gezeigt werden kann) kein 2:2-, sondern ein 1:1-Addukt, für welches Sterk et al.<sup>[107]</sup> eine zwitterionische Struktur (109), die nur durch eine Reihe mesomerer Grenzformeln beschreibbar ist (z. B. A  $\leftrightarrow$  B), vorgeschlagen haben. Die Ladungsverteilung in den Verbindungen (109) wird wohl durch die Formulierung C am besten beschrieben. Neben Benzylidenanilin konnte eine größere Zahl weiterer Schiffscher Basen in analoger Weise umgesetzt werden<sup>[107, 108]</sup>. Kohlensuboxid kann bei der Darstellung der Verbindungen vom Typ (109) auch mit Erfolg durch Malonylchlorid ersetzt werden<sup>[107]</sup>.

#### 4.3.5.2. Sechsgliedrige Systeme

Amidine und monosubstituierte Amidine reagieren mit  $C_3O_2$  zu Hydroxypyrimidonen (s. Abschnitt 4.3.1), welche vorwiegend in der tautomeren zwitterionischen Form vorliegen<sup>[69]</sup>. N,N'-disubstituierte Amidine wie (110) und (112), welche

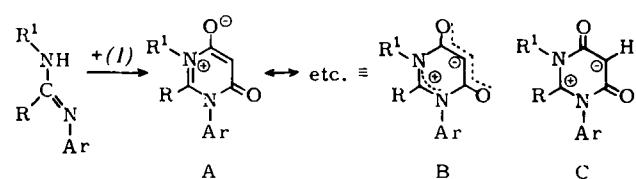


nur noch ein substituierbares H-Atom besitzen, sollten sich demnach bei der Umsetzung mit (1) direkt zu fixierten zwitterionischen Pyrimidinen umsetzen. Daß dies in der Tat der Fall ist, konnte 1971 gleichzeitig von Potts<sup>[109]</sup> und Kappe<sup>[110]</sup> zunächst am Beispiel von N-substituierten 2-Aminopyridinen (110), welche in Äther zu den Betainen (111) reagieren, gezeigt werden.

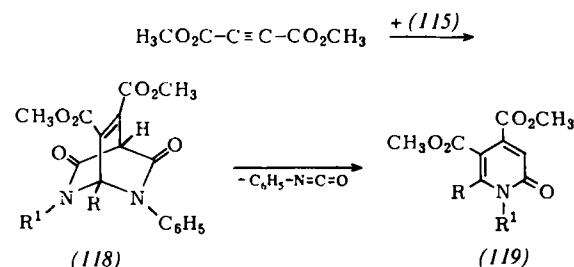
Diese Reaktion läßt sich ebenfalls auf einfache N,N'-disubstituierte Amidine (112) (einschließlich Formamidine, R=H)

übertragen<sup>[112]</sup>. Analog können auch N-substituierte Amidoximäther (113) zu N-Alkoxy-pyrimidin-Betainen (116) umgesetzt werden<sup>[113]</sup>. Schließlich liefert die weitere Ausdehnung dieses Syntheseprinzips auf N,N'-disubstituierte S-Alkyl-isothioharnstoffe (114) die 2-Alkylthio-pyrimidin-Zwitterionen (117)<sup>[114]</sup>.

An C-5 substituierte Derivate – z. B. von (115) – können auch mit reaktiven Malonestern und Malonylchloriden dargestellt werden<sup>[110]</sup>; für im Malonylteil unsubstituierte Verbindungen läßt sich jedoch nur Kohlensuboxid mit befriedigendem Erfolg einsetzen. Die erhaltenen Pyrimidin-Betaine (111) sowie (115)–(117) sind ebenfalls nur durch eine Reihe mesomerer Grenzformeln beschreibbar<sup>[110]</sup>. Die Formulierung B bringt die Ladungsverteilung am einfachsten zum Ausdruck, während die Schreibweise in der „Sextett-Grenzformel“ C zeigt, daß es sich bei diesen Verbindungen um potentielle Ausgangssubstanzen für 1,4-dipolare Cycloadditionen handelt. In der Tat reagieren die Verbindungen (111) und (115) recht glatt mit reaktiven Acetylenen, so z. B. (115) mit Acetylendicarbonsäureester unter Ausbildung der Additionsverbindungen

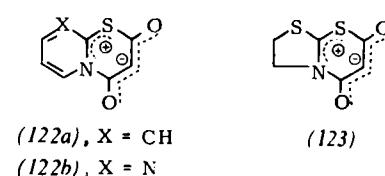
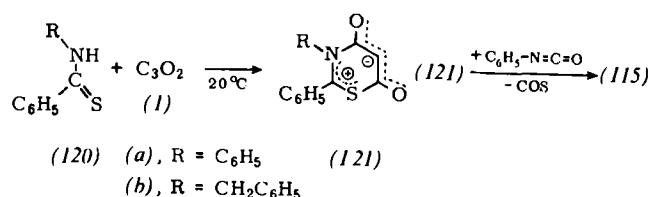


(112), R = H,  $C_6H_5$ ; R<sup>1</sup> =  $C_6H_5$ ,  $CH_3$ ; Ar =  $C_6H_5$ <sup>[112]</sup> (115)  
(113), R =  $C_6H_5$ ; R<sup>1</sup> =  $OCH_2C_6H_5$ ; Ar =  $C_6H_5$ <sup>[113]</sup> (116)  
(114), R =  $SCH_3$ ,  $SC_2H_5$ ; R<sup>1</sup> = Ar = o-, p- $C_6H_4CH_3$ <sup>[114]</sup> (117)



gen (118), welche sich jedoch äußerst leicht unter Abspaltung von Phenylisocyanat zu 2-Pyridonen (119) stabilisieren<sup>[109, 111, 112]</sup>.

Dieses Konzept zur Gewinnung mesoionischer Heterocyclen mit der Malonyl-Gruppierung läßt sich auf N-substituierte Thioamide übertragen (vgl. Abschnitt 4.3.2); so erhält man aus den Thiobenzamiden (120) mit  $C_3O_2$  (in Äther) die meso-

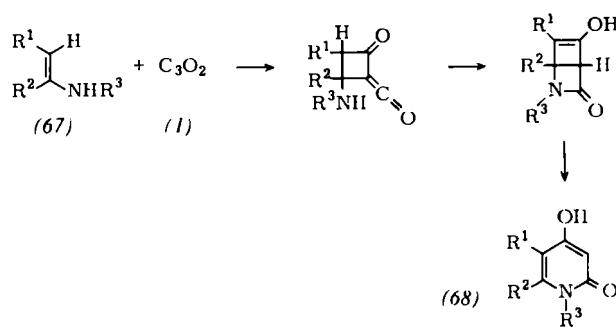


meren Thiazin-Betaine (121)<sup>[115]</sup>. Analog entstehen aus Pyridin- bzw. Pyrimidin-2-thiol die zwitterionischen 1,3-Thiazine (122a) bzw. (122b) und aus 2-Thiazolin-2-thiol das Zwitterion (123)<sup>[115]</sup>. Auch die Thiazin-Betaine gehen 1,4-dipolare Cycloadditionen ein; als Beispiel sei die Umsetzung mit Arylisocyanaten erwähnt, welche über ein der Verbindung (118) analoges Zwischenprodukt unter Abspaltung von Kohlenoxid-sulfid mesoionische Pyrimidine liefert, z. B. (121) → (115)<sup>[116]</sup>. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spalten die Thiazin-Betaine (121)–(123) wieder  $\text{C}_3\text{O}_2$  ab. Diese Substanzen können somit als „Kohlensuboxid-Konserven“ verwendet werden<sup>[115]</sup>.

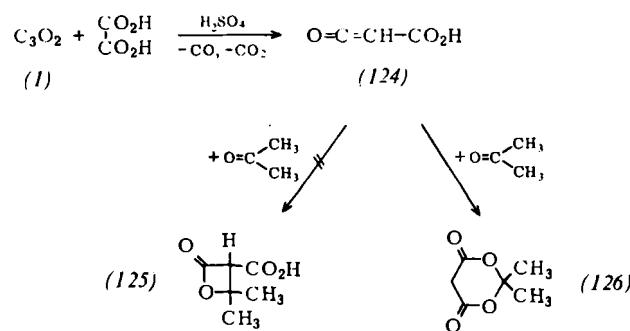
#### 4.4. „Cycloadditionen“

Wie mehrfach erwähnt, verhält sich  $C_3O_2$  bei allen Reaktionen offensichtlich wie ein „doppeltes Keten“ und damit wie ein doppeltes Elektrophil, welches ein gegebenes Substrat schrittweise über ein Ketencarbonsäure-Derivat zweifach unter Ausbildung offenkettiger oder cyclischer Malonsäure-Derivate acyliert.

Es ist jedoch wiederholt die Frage aufgeworfen worden, ob  $C_3O_2$  nicht etwa auch elektrocyclische [2+2]-Cycloadditionen (z. B.  $\pi_{2s} + \pi_{2g}$ ) eingehen kann. Ulrich<sup>[6f]</sup> formuliert z. B. die früher beschriebene Umsetzung von (1) mit Enaminen wie (67) und (69) in Analogie zum Verhalten einfacher Ketene – jedoch ohne experimentelle Belege – über einen Bicyclus.

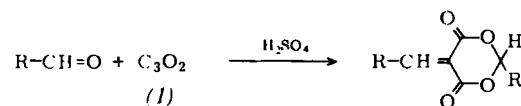


Die Annahme einer zweimaligen [2+2]-Cycloaddition führte Dashkevich<sup>[106]</sup> zur (falschen) Annahme der Struktur (108) für das Produkt der Umsetzung von (1) mit Benzylidenanilin. Schon 1924 beschrieb Diels<sup>[39]</sup> die Umsetzung von Aceton mit (1) in Gegenwart von Oxalsäure und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als [2+2]-Cycloaddition der intermediär entstehenden Ketencarbonsäure (124) – das Wasser stammt hierbei aus dem Zerfall der Oxalsäure – an die C=O-Bindung des Acetons unter Bildung des β-Lactons (125). Diese Vorstellung über den Reaktionsablauf ist bisher in fast alle Übersichtsartikel<sup>[6b, 6c, 6e]</sup> aufgenommen worden. Bei dem von Diels erhaltenen Reaktionsprodukt



handelt es sich jedoch nachweislich<sup>[193]</sup> nicht um (125), sondern um Meldrumsäure (126)<sup>[117]</sup>. Hierbei ist bemerkenswert, daß Ester substituierter Ketencarbonsäuren durchaus als  $\pi_{2,\alpha}$ -Komponente in [2 + 2]-Cycloadditionen fungieren können, wie Sterk kürzlich am Beispiel ihrer Dimerisierung zeigte<sup>[118]</sup>. Auch die Addition von Äthylketencarbonsäure-äthylester an Benzylidenanilin liefert als [2 + 2]-Addukt ein  $\beta$ -Lactam, doch tritt hierbei ein isolierbares zwitterionisches Zwischenprodukt auf<sup>[119]</sup>.

Bei der Umsetzung von Benzaldehyden (127a)–(127c) mit (1) in Äther in Gegenwart von  $H_2SO_4$  weicht die Reaktion ebenfalls einer [2+2]-Addition aus und man erhält nach Hopf und Hegan<sup>[120]</sup> die Verbindungen (130a)–(130b) mit dem



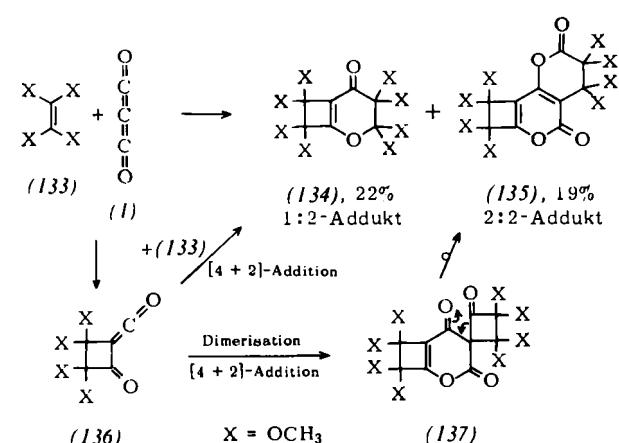
(127) (a), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (b), R = p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, (c), R = p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (130)

$$(128) \quad R = C_6H_5-CH=CH \quad (131)$$

(129) R = 2-Thienyl (132)

Gerüst der Meldrumsäure und nicht – wie bei Ketenen üblich –  $\beta$ -Lactone. Analog reagieren Zimtaldehyd (128) und Thiophen-2-carbaldehyd (129). An der Struktur der erhaltenen Verbindungen kann aufgrund von Abbauversuchen kein Zweifel bestehen. Überdies wurde (130a) unabhängig und fast gleichzeitig von Wessely<sup>[121]</sup> durch Kondensation von „Phenylmeldrumsäure“ mit Benzaldehyd gewonnen. Diese Synthese erhellt auch die wahrscheinliche Bildung von (130)–(132): Durch die Schwefelsäure wird naturgemäß etwas Wasser ins Reaktionssystem gebracht; die entstehende Malonsäure (oder das Malonsäure-Schwefelsäure-Anhydrid) liefert mit den Aldehyden die Meldrumsäuren, welche leicht mit Aldehyden zu ungesättigten Derivaten kondensieren<sup>[117c]</sup> (wobei das katalytisch wirkende Wasser wieder frei wird).

Eine nachweisbare primäre [2 + 2]-Addition des C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> scheint erst vor kurzem R. W. Hoffmann<sup>[122]</sup> mit einem elektronenreichen Olefin geglückt zu sein. Nach der Umsetzung von C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>



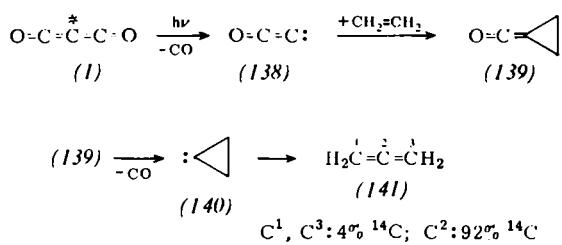
mit Tetramethoxyäthylen (133) in Äther lassen sich in etwa gleicher Ausbeute ein 1:2-Addukt (134) und ein 2:2-Addukt (135) isolieren. Nachdem die Struktur dieser Verbindungen gesichert erscheint, muß man für den Reaktionsablauf folgendes annehmen: Primärsschritt ist tatsächlich eine [2+2]-Addition unter Bildung des Acylketens (136). Dieses reagiert nun in der für Acylketene typischen Weise<sup>[1,23]</sup> entweder unter [4+2]-Addition mit einem weiteren Molekül Tetramethoxy-

äthylen (133) zum 1:2-Addukt (134) oder dimerisiert zu (137), welches sich nach einer im Prinzip bekannten Umlagerung<sup>[124]</sup> zum Pyranopyran-dion (135) stabilisiert.

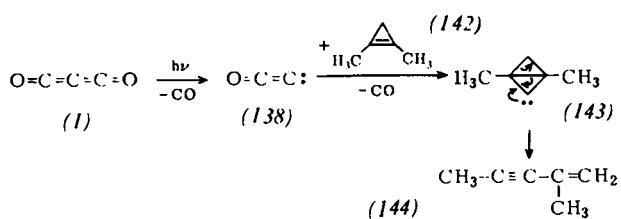
Fazit: Wenngleich das vorliegende experimentelle Material noch sehr gering ist, läßt sich aufgrund der bisher bekannten Reaktionsweisen von (1) folgende Regel aufstellen: Kohlensuboxid weicht prinzipiell den üblichen Keten-Additionsreaktionen aus, solange das Substrat zwei – oder auch nur ein (s. Abschnitt 4.3.5) – elektrophil substituierbare(s) H-Atom(e) aufweist.

#### 4.5. Photochemische Reaktionen

Kohlensuboxid gibt eine einfache photochemische Reaktion mit Olefinen<sup>[125-129]</sup>: ein einziges Kohlenstoffatom schiebt sich in die C=C-Doppelbindung unter Bildung von Allenen und zwei Molekülen CO ein. So entsteht aus Äthylen neben etwas Methylacetylen als Hauptprodukt Allen (141). Durch <sup>14</sup>C-Markierung von C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> am zentralen C-Atom lässt sich zeigen, daß dieses Atom vorwiegend das mittlere C-Atom des Allens bildet<sup>[126]</sup>. Formal hat diese Reaktion daher große Ähnlichkeit mit dem Angriff von Kohlenstoffatomen auf Olefine<sup>[127a]</sup>. Der Zerfall von C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> in 2CO und C(<sup>3</sup>P) erfordert jedoch 141.5 kcal/mol, während die genannte photochemische Reaktion bereits mit Licht von 3000 Å (entsprechend 95.3 kcal/Einstein) eintritt<sup>[127b]</sup>. Für den photochemischen Primärsschritt ist daher von Anfang an der Zerfall von C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> in CO und Carbonylcarben (138) angenommen worden<sup>[125]</sup>, welches mit Äthylen (und anderen Alkenen) zum energiereichen Keten (139) reagiert. Erneute CO-Abspaltung liefert Cyclopropyliden (140), das in üblicher Weise die Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung<sup>[127c]</sup> eingeht.



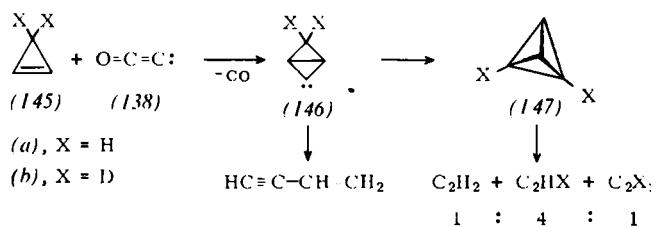
Untersuchungen von Williamson und Bayes<sup>[128]</sup> deuten auf die Existenz von (138) als Triplet- und Singulett-Spezies hin. Die Photolyse von (1) bei 3000 Å soll C<sub>2</sub>O(X<sup>3</sup>Σ) ergeben, hingegen entsteht bei 2500 Å C<sub>2</sub>O(a<sup>1</sup>Δ). Während das Singulett-Carben relativ unselektiv reagiert, zeigt C<sub>2</sub>O im Triplet-Zustand (im Gegensatz zur Ansicht anderer Autoren<sup>[129]</sup>) eindeutig elektrophile Eigenschaften. Damit in Einklang steht



auch die Tatsache, daß (138) mit Äthylenhomologen (z. B. mit Isobutylethen 40mal) rascher als mit Äthylen selbst reagiert<sup>[125, 128]</sup>.

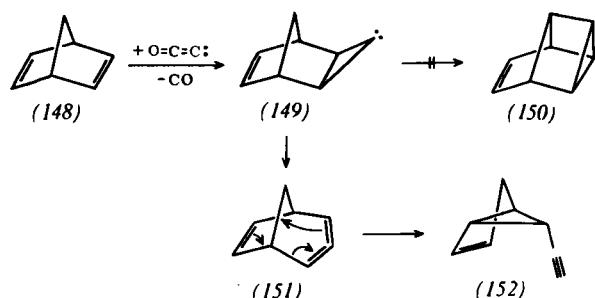
Interessant sind die Umsetzungen mit Cyclopropen-Derivaten, da hier die Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung zu einer extrem gespannten Struktur führen würde. So ergibt 1,2-Dimethyl-cyclopropen (142) nach A. P. Wolf<sup>[130]</sup> in einer Ausweichreaktion über das Carben (143) 2-Methyl-1-penten-3-in (144) als Hauptprodukt. Anzeichen für das Auftreten eines Tetrahedrals als Zwischenstufe konnten bei dieser Reaktion nicht gefunden werden.

Die gleiche Arbeitsgruppe<sup>[131]</sup> konnte jedoch später eine Reaktion von Cyclopropen (145a) und seinem 3,3-dideuterierten Derivat (145b) unter der Annahme eines intermediären Tetrahedrals erklären. Cyclopropen liefert mit C<sub>2</sub>O nach dem bereits formulierten Mechanismus über das bicyclische Carben (146) in 33proz. Ausbeute Vinylacetylen. Daneben entstehen 24% Acetylen (Ausbeuten bezogen auf umgesetztes Cyclopropen). Aus 3,3-Dideutero-cyclopropen (145b) erhält man Ace-



tylen, Monodeuteroacetylen und Dideuteroacetylen im Verhältnis 1:4:1. Nach diesem Ergebnis bleibt von allen plausiblen Mechanismen für die Bildung von Acetylen nur jener über das Tetrahedran (147) übrig.

Klumpp und Van Dijk<sup>[132]</sup> versuchten aus Norbornadien (148) über das Carben (149) durch eine C—H-Einschiebungsreaktion das noch unbekannte Tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,6</sup>]oct-7-en (150) zu synthetisieren. Durch Photolyse von C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> in Gegenwart von (148) wird aber nur eine mit (150) isomere C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>-Verbindung gebildet, und zwar das Alkin (152). Die Reaktion kann über das gespannte Allen (151) als Zwischenprodukt verlaufen<sup>[133]</sup>, doch sind auch andere Möglichkeiten denkbar<sup>[132, 134]</sup>.



Aus dem Voranstehenden ergibt sich die interessante Tatsache, daß C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> in photochemischen Reaktionen sukzessive zwei Moleküle CO verliert und wie atomarer Kohlenstoff reagiert<sup>[127d]</sup>. Die Photolyse ist bisher nur mit Olefinen etwas eingehender untersucht worden. Es ist zu erwarten, daß die Anwendungsmöglichkeiten von :CCO in der präparativen Organischen Chemie weit größer sind.

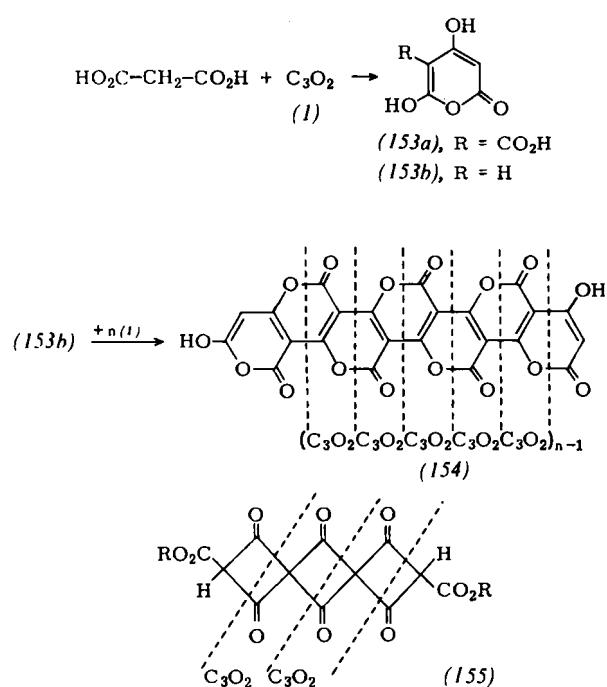
#### 4.6. Polymerisation

Die Polymerisation des Kohlensuboxids hat seit ihrer Entdeckung<sup>[1]</sup> eine große Zahl von Chemikern beschäftigt. Die Ergebnisse bis 1968 finden sich vollständig in „Gmelins Hand-

buch<sup>[5]</sup> referiert. Hier sei vor allem auf einen noch immer weit verbreiteten Irrtum bezüglich der Polymerisationsfreudigkeit<sup>[6a - 6c, 6e]</sup> des  $C_3O_2$  hingewiesen. Schon Ott und Schmidt<sup>[13]</sup> haben 1922 gezeigt, daß sorgfältig gereinigtes  $C_3O_2$  sehr lange beständig ist, eine Angabe, welche wiederholt bestätigt werden konnte<sup>[5, 48, 94, 135]</sup>. Auch tritt nach unseren Erfahrungen eine Polymerisation nur dann ein, wenn spurenweise Wasser oder andere Protonen abgebende (oder nucleophile) Substanzen anwesend sind. Eine Ausnahme bilden offenbar nur die „Hochtemperatur-Polymerisation“ sowie die durch Radiolyse oder Photolyse initiierten Polymerisationen<sup>[5]</sup>.

Die intensiv farbigen Polymeren werden in der älteren Literatur meist „Roter Kohlenstoff“ genannt; diese von der Zusammensetzung her nicht gerechtfertigte Bezeichnung ist später<sup>[136]</sup> in „Rote Kohle“ geändert worden. Aufgrund der Ähnlichkeit des „polymeren  $C_3O_2$ “ mit  $C_3O_2$ -Additionsprodukten an verschiedene Substrate (z. B. phenolische Verbindungen) postulierte 1960 Ziegler<sup>[94, 137]</sup> enge konstitutionelle Beziehungen zwischen Polypyron-Verbindungen – z. B. (86) – und der „Roten Kohle“. Diese Vorstellungen über die Poly- $\alpha$ -pyronstruktur konnten von anderen Autoren<sup>[138 - 140]</sup> aufgrund spektroskopischer und röntgenographischer Untersuchungen erhärtet werden.

Die  $H_2O$ -induzierte<sup>[141]</sup> Polymerisation ist bereits früher über das intermediäre Auftreten des Acetondicarbonsäure-anhydrids (153b) formuliert worden<sup>[94]</sup>, wobei die Entstehung dieser Verbindung in einfacher Weise durch Addition von (1) an Malonsäure und Decarboxylierung des Primärproduktes (153a) erklärbar ist. Diese Vorstellung wurde durch IR- und UV-spektroskopische Verfolgung der Induktionsphase<sup>[5]</sup> der „Polymerisation“ von  $C_3O_2$  zur „Roten Kohle“ gestützt<sup>[135]</sup>. Damit konnten Untersuchungen zur Struktur der „Roten Kohle“<sup>[142]</sup>, welche aufgrund von UV-Spektren erneut die alte Dielsche<sup>[6a, 39]</sup> Formulierung als Polyspirocyclobutandion (155) zu bestätigen versuchten, widerlegt werden<sup>[135]</sup>.



Die Anwendung von  $C_3O_2$  zur Herstellung von Ppropspolymeraten ist erst jüngerer Datums. *Bukowski* und *Porejko* haben „Polyamid 6“ (Polycaprolactam) in Toluol mit  $C_3O_2$  copo-

lymerisiert<sup>[143a]</sup>. Das Aufspüren von  $C_3O_2$  auf Polyäthylen-Filme gelang nach vorherigen Aktivierung des Polyäthylen durch UV- oder  $\gamma$ -Bestrahlung oder Ozonisierung<sup>[143b]</sup>. In beiden Fällen entstehen quervernetzte Copolymerate mit neuartigen Eigenschaften.

Eingegangen am 6. August 1973 [A 9]

- [1] O. Diels u. B. Wolf, Ber. Deut. Chem. Ges. 39, 689 (1906).
- [2] Eine Formulierung als Lacton der Hydroxypropioläsäure, wie sie erstmals von A. Michael, Ber. Deut. Chem. Ges. 41, 925 (1908) vorgeschlagen wurde, war Gegenstand lang anhaltender Kontroversen [6a - 6e].
- [3] Über den Einfluß dieser unerwarteten Entdeckung eines neuen Kohlenoxids auf die weitere Laufbahn von Diels vgl. den Nachruf von S. Olsen, Chem. Ber. 95, V (1962).
- [4] O. Diels u. G. Meyerheim, Ber. Deut. Chem. Ges. 40, 355 (1907).
- [5] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Kohlenstoff. Teil C, Lfg. 1, Syst. Nr. 14, S. 75 - 99. Verlag Chemie, Weinheim 1970 (die Literatur ist bis einschließlich 1968 erfaßt).
- [6] Ältere Zusammenfassungen siehe: a) O. Diels, Z. Angew. Chem. 39, 1025 (1926); b) L. H. Reyerson u. K. Kobe, Chem. Rev. 7, 479 (1930); c) R. Grauer, Chimia 14, 11 (1960); d) L. B. Dashkerich, Russ. Chem. Rev. 36, 391 (1967); e) D. Borrmann in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1968, Bd. 7/4, S. 286; f) H. Ulrich: Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes. Academic Press, New York 1967, S. 100.
- [7] Für eine vergleichende und kritische Literaturübersicht zu diesen Verfahren siehe [8].
- [8] L. Crombie, P. A. Gilbert u. R. P. Houghton, J. Chem. Soc. C 1968, 130.
- [9] L. B. Dashkerich, Dokl. Akad. Nauk SSSR 132, 1319 (1960); engl. Übers. 707; L. B. Dashkerich, V. A. Buevich u. B. E. Kubauer, Zh. Obshch. Khim. 30, 1946 (1960), engl. Übers. 1925; vgl. auch V. Maxia, S. Meloni, G. Parenti, M. A. Rolliera u. M. Secci, Ric. Sci. Rend. 2 A, 273 (1962).
- [10] H. Staudinger u. S. Bereza, Ber. Deut. Chem. Ges. 41, 4461 (1908).
- [11] H. Hopf u. G. Hegar, Helv. Chim. Acta 44, 2016 (1961).
- [12] E. T. Blues, D. Bryce-Smith, H. Hirsch u. M. J. Simons, Chem. Commun. 1970, 699; über Kupfer(I)-ketenid siehe: E. T. Blues, D. Bryce-Smith, B. Kettewell u. M. Roy, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 921.
- [13] E. Ott, Ber. Deut. Chem. Ges. 47, 2388 (1914); E. Ott u. K. Schmidt, ibid. 55, 2126 (1922).
- [14] Eine Diskussion aller mechanistischen Möglichkeiten der Bildung von (1) aus (7), die auch die Entstehung von Essigsäure und CO erklärt, findet sich bei [8].
- [15] Für ältere Ergebnisse siehe [5]. Die neuere Literatur wird kritisch in [16, 17] behandelt.
- [16] T. R. Dyke, W. Klemperer, A. P. Ginsberg u. W. E. Falconer, J. Chem. Phys. 56, 3993 (1972).
- [17] J. R. Sabin u. H. Kim, J. Chem. Phys. 56, 2195 (1972).
- [18] H. D. Rix, J. Chem. Phys. 22, 429 (1954).
- [19] F. A. Miller u. W. G. Fateley, Spectrochim. Acta 20, 253 (1964); u. dort zit. Lit.
- [20] F. A. Miller, D. H. Lemmon u. R. E. Witnowski, Spectrochim. Acta 21, 1709 (1965).
- [21] W. H. Smith u. G. E. Leroi, J. Chem. Phys. 45, 1767 (1966).
- [22] W. J. Lafferty, A. G. Maki u. E. K. Plyler, J. Chem. Phys. 40, 224 (1964).
- [23] W. H. Smith u. J. J. Barrett, J. Chem. Phys. 51, 1475 (1969).
- [24] R. L. Livingstone u. R. N. C. Rao, J. Amer. Chem. Soc. 81, 285 (1959); A. Alménning, S. P. Bastiansen, H. M. Seip u. R. Seip, Chem. Phys. Lett. 1, 569 (1968).
- [25] Für experimentell bestimmte Kernabstände s. [5], dort S. 83.
- [26] U. Gelius, C. J. Allan, D. A. Allison, H. Siegbahn u. K. Siegbahn, Chem. Phys. Lett. 11, 224 (1971); J. W. Rabalais, T. Bergmark, L. O. Werme, L. Karlson, M. Hussain u. K. Siegbahn, Electron Spectrosc., Proc. Int. Conf. 1971 (Publ. 1972) 425, 39; Chem. Abstr. 78, 9987 v (1973).
- [27] J. F. Olsen u. L. Burnelle, J. Phys. Chem. 73, 2298 (1969).
- [28] E. Ziegler, Chimia 24, 62 (1970); Zusammenfassung.
- [29] Th. Kappe, Monatsh. Chem. 98, 874 (1967).
- [30] G. Hagelloch u. E. Fees, Chem. Ber. 84, 751 (1951).
- [31] L. B. Dashkerich u. E. N. Kuvaeva, Tr. Leningrad. Khim.-Farm. Inst. 16, 59 (1962); Chem. Abstr. 61, 2965 c (1964); L. B. Dashkerich u. V. A. Pechenyuk, Zh. Org. Khim. 3, 636 (1967).
- [32] C. L. Wilson, J. Chem. Soc. 1935, 492; A. F. Potter u. H. L. Ritter, J. Phys. Chem. 58, 1040 (1954); vgl. auch L. B. Dashkerich u. V. M. Siraya, Zh. Obshch. Khim. 32, 2747 (1962); engl. Übers. 2706.

- [33] L. B. Dashkevich u. V. Beilin, Zh. Obshch. Khim. 31, 1671 (1961).
- [34] L. B. Dashkevich u. E. N. Kuraeva, Zh. Obshch. Khim. 31, 1669 (1961).
- [35] W. F. Ross u. H. N. Christensen, J. Biol. Chem. 137, 89, 101 (1941); W. F. Ross u. L. S. Green, ibid. 137, 105 (1941); A. H. Tracy u. W. F. Ross, ibid. 142, 871 (1942); 146, 63 (1942).
- [36] H. L. Fruenkel-Conrat, J. Biol. Chem. 152, 385 (1944).
- [37] G. Hegar, Dissertation, ETH Zürich 1961.
- [38] L. B. Dashkevich u. V. A. Pechenyuk, Zh. Obshch. Khim. 35, 253 (1965); engl. Übers. 256.
- [39] O. Diels, R. Beckmann u. G. Tönnies, Liebigs Ann. Chem. 439, 76, 92 (1924).
- [40] C. D. Hurd u. F. D. Pilgrim, J. Amer. Chem. Soc. 55, 758 (1933).
- [41] H. Strangas, Dissertation, Universität Graz 1973.
- [42] E. Ziegler, A. Argyrides u. W. Steiger, Z. Naturforsch. 27b, 1169 (1972).
- [43] E. Ziegler u. H. Biemann, Monatsh. Chem. 93, 34 (1962).
- [44] L. B. Dashkevich u. L. N. Kuzmenkov, Zh. Obshch. Khim. 29, 2367 (1959); engl. Übers. 2330.
- [45] L. B. Dashkevich u. E. I. Boksiner, Zh. Obshch. Khim. 28, 2845 (1958); Chem. Abstr. 53, 8065b (1959).
- [46] H. Staudinger: Die Ketene, Enke, Stuttgart 1912.
- [47] H. Binder u. W. Lindner, J. Chromatogr. 77, 323 (1973).
- [48] W. Lindner, Dissertation, Universität Graz 1972.
- [49] E. Ziegler u. H. Junek, Monatsh. Chem. 86, 506 (1955); 87, 212, 218 (1956); vgl. auch E. Ziegler, Österr. Chem.-Ztg. 59, 155 (1958). Zusammenfassung.
- [50] E. Ziegler u. H. Sterk, Monatsh. Chem. 98, 1104 (1967).
- [51] Über den Nachweis von intermediären Ketencarbonsäure-Derivaten durch Isotopenmarkierung siehe: E. Ziegler, H. Sterk u. W. Steiger, Monatsh. Chem. 101, 762 (1970).
- [52] J. Billman, G. E. Tripp u. R. V. Cash, J. Amer. Chem. Soc. 62, 770 (1940); L. B. Dashkevich u. L. G. Izrailev, Zh. Obshch. Khim. 30, 3060 (1960); engl. Übers. 3033.
- [53] L. B. Dashkevich, Dissertation, Institut für Chemie u. Pharmazie, Leningrad 1966.
- [54] J. Billman u. C. M. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 61, 458 (1939); 74, 3174 (1952).
- [55] D. J. Cram u. R. L. Zimmermann, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2646 (1952).
- [56] Die Mechanismen, die zur Bildung dieser Nebenprodukte führen, werden bei [55] diskutiert.
- [57] Siehe [6], dort S. 40, sowie die bei [55] zit. Literatur; vgl. z. B. auch die Dimerisierung des „verkappten“ Acetylketens Diketen zur Dehydracetsäure (27b).
- [58] H. Wittman, V. Illi u. E. Ziegler, Monatsh. Chem. 98, 1108 (1967); H. Wittman u. H. Rathmayer, Z. Naturforsch. 27b, 528 (1972).
- [59] J. Van Alphen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 43, 823 (1924).
- [60] J. M. Quintilla, Span. Pat. 211.285 (1953); Chem. Abstr. 49, 14812 (1955).
- [61] L. B. Dashkevich u. V. M. Siraya, Zh. Obshch. Khim. 32, 2330 (1962); Chem. Abstr. 58, 7946a (1963).
- [62] V. Segers, Belg. Pat. 508.085 (1952); Chem. Abstr. 52, 9218 (1958).
- [63] Vgl. hierzu auch die älteren Arbeiten von: A. E. Pauw, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 55, 215 (1936); J. Th. L. B. Rameau, ibid. 57, 199 (1938).
- [64] V. V. Korshak, S. V. Rogozhin u. V. I. Volkov, Vysokomol. Soedin. 1, 799 (1959); Chem. Abstr. 54, 17260e (1960); S. Porejko et al., Polimery 9, 58 (1964); Chem. Abstr. 61, 9587e (1964).
- [65] E. Ziegler u. R. Wolf, Monatsh. Chem. 95, 1061 (1964).
- [66] V. G. Beilin, L. B. Dashkevich u. S. P. Saenchuk, Zh. Org. Khim. 6, 1932 (1970); Chem. Abstr. 73, 120587a (1970).
- [67] A. W. Dox u. L. Yoder, J. Amer. Chem. Soc. 44, 361 (1921); L. P. Ferris u. A. R. Ronzio, ibid. 62, 606 (1940).
- [68] M. Freund u. K. Fleischer, Liebigs Ann. Chem. 379, 27 (1911).
- [69] Zur Tautomerie dieser Substanzklasse vgl. A. R. Katritzky, F. D. Popp u. A. J. Waring, J. Chem. Soc. B 1966, 565.
- [70] L. B. Dashkevich, Zh. Obshch. Khim. 32, 2346 (1962); Chem. Abstr. 58, 7946c (1963).
- [71] E. Ziegler, A. Argyrides u. W. Steiger, Monatsh. Chem. 102, 301 (1971).
- [72] A. E. Tschitschibabin, Ber. Deut. Chem. Ges. 57, 1168 (1924).
- [73] E. S. Korbelainen, „Mater. Nauch. Konf. LKhFI“ 1966, 42.
- [74] E. Ziegler u. R. Wolf, Monatsh. Chem. 93, 1441 (1962).
- [75] Alle kondensierten Hydroxypyrimidone [z. B. (44)–(51), (56)] werden im folgenden nur durch eine tautomere Hydroxyform dargestellt, da diesbezüglich (insbesondere was Verbindungen mit anelliertem fünfgliedrigem Ring betrifft) keine eingehenden Untersuchungen vorliegen. Vgl. hierzu: A. R. Katritzky u. J. M. Lagowski, Advan. Heterocycl. Chem. 1, 339 (1963); A. R. Katritzky, Chimia 24, 134 (1970). Lediglich für (43a) ist ein Tautomerenverhältnis von 20: 1 zugunsten der Betainform bestimmt worden: A. R. Katritzky u. A. J. Waring, J. Chem. Soc. 1962, 1544.
- [76] L. B. Dashkevich u. E. S. Korbelainen, Khim. geterotsikl. Soedin. 1965, 597.
- [77] L. B. Dashkevich u. E. S. Korbelainen, Zh. Obshch. Khim. 34, 3427 (1964); engl. Übers. 3470; Chem. Abstr. 62, 4030b (1965).
- [78] L. B. Dashkevich, Zh. Obshch. Khim. 31, 3723 (1961); engl. Übers. 3477; Chem. Abstr. 57, 8556a (1962).
- [79] L. B. Dashkevich, Khim. geterotsikl. Soedin. 1966, 602.
- [80] Zur Darstellung dieser Substanzklasse mit anderen Malonsäure-Derivaten: J. Goerdeler u. H. Horstmann, Chem. Ber. 93, 671 (1960); E. Ziegler u. E. Steiner, Monatsh. Chem. 95, 147 (1964).
- [81] Die hier für (53) bzw. (54) gewählten Formulierungen (Tautomere bzw. Isomere) weichen teilweise von der Originallit. ab und gründen sich auf neuere Untersuchungen [82].
- [82] Th. Kappe, G. Lang u. E. Ziegler, Z. Naturforsch., 29b, 258 (1974).
- [83] N. A. Baranov, V. G. Beilin u. L. B. Dashkevich, Zh. Org. Khim. 6, 1734 (1970); Chem. Abstr. 73, 109757k (1970).
- [84] V. G. Beilin, L. B. Dashkevich u. E. N. Kirillova, Zh. Org. Khim. 6, 2609 (1970); Chem. Abstr. 74, 64232n (1971).
- [85] E. Ziegler u. F. Hradetzky, Monatsh. Chem. 95, 1247 (1964).
- [86] E. Ziegler, F. Hradetzky u. M. Eder, Monatsh. Chem. 97, 1394 (1966).
- [87] E. Ziegler, E. Prewedourakis, H. Wittmann u. G. Kollenz, Monatsh. Chem. 101, 680 (1970).
- [88] Th. Kappe, M. A. Chirazi, H. P. Stetzel u. E. Ziegler, Monatsh. Chem. 103, 586 (1972). Oxazolidine reagieren lediglich zu offenkettigen Malonsäurediamiden: L. B. Dashkevich u. F. G. Sepel, Khim. geterotsikl. Soedin. 1965, 832.
- [89] Th. Kappe u. Y. Linnau, noch unveröffentlicht.
- [90] Th. Kappe, Monatsh. Chem. 98, 2148 (1967).
- [91] A. Omori, N. Sonoda u. S. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 1135 (1970); Chem. Abstr. 73, 14642e (1970).
- [92] E. Ziegler, R. Wolf u. Th. Kappe, Monatsh. Chem. 96, 418 (1965); zu (80) als Zwischenprodukt vgl. E. Ziegler u. H. Junek, ibid. 87, 503 (1956).
- [93] Th. Kappe, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [94] E. Ziegler, H. Junek u. H. Biemann, Monatsh. Chem. 92, 927 (1961).
- [95] E. Ziegler u. H. Junek, Monatsh. Chem. 86, 29 (1955).
- [96] Über den Ausbau dieser Methode und die Anwendung des Verfahrens auf weitere Substanzen wie z. B. (104) und (105) s. T. Money et al., Tetrahedron 23, 3435 (1967); vgl. auch [105].
- [97] A. Omori, N. Sonoda, Y. Uchida u. S. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Jap. 42, 3233 (1969).
- [98] F. Hradetzky u. E. Ziegler, Monatsh. Chem. 97, 398 (1966).
- [99] A. Omori, N. Sonoda u. S. Tsutsumi, J. Org. Chem. 34, 2480 (1969).
- [100] E. Ziegler, M. Eder, F. Hradetzky u. E. Prewedourakis, Monatsh. Chem. 98, 2432 (1967).
- [101] Die Entfernung von Acylgruppen aus der 3- oder 5-Stellung von 4-Hydroxy-2-pyronen durch Thermolyse [102a] oder Einwirkung von  $H_2SO_4$  ist eine bekannte Reaktion; vgl. z. B. [104] und dort zit. Lit.
- [102] a) E. Ziegler u. H. Junek, Monatsh. Chem. 89, 323 (1958); b) C. Goetschel u. C. Mentzer, Bull. Soc. Chim. Fr. 1962, 356; c) J. L. Douglas u. T. Money, Can. J. Chem. 45, 1990 (1967).
- [103] Ob (96b) und (98) identisch sind, lässt sich nicht eindeutig entscheiden. beide Arbeitsgruppen [99, 100] geben praktisch den gleichen Fp (226–228 bzw. 229 °C) an, doch differieren die spektroskopischen Daten. Denkbar ist eine Umlagerung der einen oder anderen Form unterhalb des Schmelzpunktes.
- [104] E. Ziegler u. F. Hradetzky, Monatsh. Chem. 97, 710, 1046 (1966); M. Eder, E. Ziegler u. E. Prewedourakis, ibid. 99, 1395 (1968).
- [105] T. Money, Chem. Rev. 70, 553 (1970); und dort zit. Lit.
- [106] L. B. Dashkevich u. E. N. Kuraeva, Tr. Leningrad. Khim.-Farm. Inst. 16, 55 (1962); Chem. Abstr. 61, 2981c (1964).
- [107] H. Sterk, P. Tritthart u. E. Ziegler, Monatsh. Chem. 102, 1090 (1971).
- [108] E. Ziegler, W. Steiger u. H. Strangas, noch unveröffentlicht.
- [109] K. T. Potts u. M. Sorm, J. Org. Chem. 36, 8 (1971).
- [110] Th. Kappe u. W. Lube, Monatsh. Chem. 102, 781 (1971).
- [111] Th. Kappe u. W. Lube, Angew. Chem. 83, 967 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 925 (1971).
- [112] K. T. Potts u. M. Sorm, J. Org. Chem. 37, 1422 (1972).
- [113] E. Ziegler u. A. Argyrides, unveröffentlicht.
- [114] E. Ziegler, H. Strangas u. W. Steiger, noch unveröffentlicht.
- [115] Th. Kappe u. W. Golser, Synthesis 1972, 312.
- [116] Th. Kappe u. W. Golser, noch unveröffentlicht.

- [117] a) A. N. Meldrum, J. Chem. Soc. 93, 601 (1908); b) zur Struktur s. D. Davison u. S. A. Bernard, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3426 (1948); c) Bedeutung der ungesättigten Derivate als Lewis-Säuren s. F. J. Kunz, P. Margaretha u. O. E. Polansky, Chimia 24, 165 (1970).
- [118] H. Sterk, Z. Naturforsch. 27b, 143 (1972); und dort zit. Lit.
- [119] W. Steiger, H. Sterk u. E. Ziegler, Monatsh. Chem. 101, 891 (1970).
- [120] H. Hopf u. G. Hegar, Helv. Chim. Acta 44, 2016 (1961).
- [121] J. Swoboda, J. Derkusch u. F. Wessely, Monatsh. Chem. 91, 188 (1960).
- [122] J. Gelhaus, R. W. Hoffmann u. H. J. Lindner, Chem. Ber. 104, 861 (1971).
- [123] R. Gompper, Angew. Chem. 81, 348 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 312 (1969); H. Stetter u. K. Kiehs., Chem. Ber. 98, 1181, 2099 (1965); G. Jäger, ibid. 105, 137 (1972); und dort zit. Lit.
- [124] P. Yates u. E. A. Chandross, Tetrahedron Lett. 1959, (20) 1.
- [125] a) K. D. Bayes, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3712 (1961); 84, 4077 (1962); 85, 1730 (1963); b) C. Willis u. K. D. Bayes, ibid. 88, 3203 (1966).
- [126] R. T. Mullen u. A. P. Wolf, J. Amer. Chem. Soc. 84, 3712 (1962).
- [127] W. Kirmse: Carbene, Carbenoide und Carbenanaloga. Verlag Chemie, Weinheim 1969; a) S. 157. b) 158. c) 156. d) 231.
- [128] D. G. Williamson u. K. D. Bayes, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1957 (1968).
- [129] R. T. K. Baker, J. A. Kerr u. A. F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc. A 1966, 975.
- [130] H. W. Chang, A. Lautzenheiser u. A. P. Wolf, Tetrahedron Lett. 1966, 6295.
- [131] P. B. Sherlin u. A. P. Wolf, J. Amer. Chem. Soc. 92, 406 (1970).
- [132] G. W. Klumpp u. P. M. Van Dijk, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 90, 381 (1971).
- [133] 1,2-Cyclohexadien als einfaches Sechsringallen konnte z. B. abgefangen werden: W. R. Moore u. W. R. Moser, J. Org. Chem. 35, 908 (1970).
- [134] (149) und (152) können z. B. als „homovinylog“ zu (143) und (144) aufgefaßt werden.
- [135] H. Sterk, P. Tritthart u. E. Ziegler, Monatsh. Chem. 101, 1851 (1970).
- [136] L. Schmidt, H. P. Boehm u. U. Hoffmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 282, 241 (1955); 296, 246 (1958).
- [137] E. Ziegler, Angew. Chem. 72, 582 (1960).
- [138] R. N. Smith, D. A. Young, E. N. Smith u. C. C. Carter, Inorg. Chem. 2, 829 (1963).
- [139] A. R. Blake, W. T. Eeles u. P. P. Jennings, Trans. Faraday Soc. 60, 691 (1964); vgl. auch A. O. Diallo, J. Chim. Phys. 61, 1409 (1964).
- [140] B. D. Kybett, G. K. Johnson, C. K. Barker u. J. L. Margrave, J. Phys. Chem. 69, 3603 (1965).
- [141] Geringe Mengen von (aus der Darstellung herrührender) Essigsäure können z. B. über die Malonsäure-Essigsäure-Anhydride die Polymerisation in gleicher Weise initiiieren.
- [142] J. Wojtczak, L. Weimann u. J. M. Konarski, Monatsh. Chem. 99, 501 (1968).
- [143] a) A. Bokowski u. S. Porejko, J. Polym. Sci., Part A-1, 8, 2491 (1970); b) ibid. 8, 2501 (1970).

## Entwicklungsstand der Atomabsorptionsspektrometrie<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans Massmann<sup>[\*]</sup>

Die Atomabsorptionsspektrometrie hat sich in den letzten Jahren außerordentlich schnell entwickelt und Eingang in viele analytische Laboratorien gefunden. Das Ziel dieses Fortschrittsberichtes ist, den heutigen Stand aufzuzeigen und die Möglichkeiten und Grenzen der Atomabsorptionsverfahren kritisch zu untersuchen.

### 1. Das physikalische Prinzip

Um die Atomabsorption messen zu können, muß die Probe in atomaren Dampf überführt werden. Dieser Schritt ist allen Verfahren der optischen Atomspektroskopie – Emissionsspektralanalyse, Atomabsorptions- und Atomfluoreszenzanalyse – gemeinsam.

Die Atomabsorption beruht auf der Eigenschaft freier Atome, elektromagnetische Strahlung derjenigen Wellenlänge zu absorbieren, die sie auch zu emittieren vermögen. Da die Atome bei der Absorption von Strahlungsenergie nur in bestimmte diskrete höhere Energiezustände übergehen, können sie auch nur Strahlungsquanten absorbieren, die genau die für den Übergang erforderliche Energie haben. Die Absorptionspektren freier Atome sind daher Linienspektren. Die Atomabsorption ist – wie die Atomemission und die Atomfluoreszenz – nur bei bestimmten, für jedes Element charakteristischen Wellenlängen beobachtbar. Darauf beruht die hohe Selektivität

tät und Spezifität<sup>[11]</sup> der Verfahren der Atomspektralanalyse, also auch der Atomabsorptionsverfahren.

Für die Atomabsorptionsanalyse kommen in der Hauptsache nur die empfindlichsten Linien, die Resonanzlinien, infrage. Sie beruhen auf Übergängen vom Grundzustand in einen angeregten Zustand. Bei manchen Elementen hat man eine große Auswahl unter Linien ähnlicher Empfindlichkeit, etwa bei Titan. Bei anderen Elementen hingegen ist häufig nur eine Linie brauchbar. Zum Beispiel unterscheiden sich die Zinklinien 2138 Å und 3076 Å in der Empfindlichkeit um einen Faktor von etwa 5000. .

Eine Reihe von Elementen scheidet für die Bestimmung mit den üblichen Atomabsorptionsverfahren und -geräten aus. Die Resonanzlinien dieser Elemente – im Periodensystem in Abbildung 1 sind sie durch ein schwarzes Dreieck gekennzeichnet – liegen nämlich im Vakuum-Ultraviolet bei Wellenlängen unterhalb von 2000 Å. In diesem Wellenlängenbereich sind die Flammengase und die Luft undurchlässig. Um hier die Atomabsorption messen zu können, braucht man sehr viel aufwendigere Spezialverfahren, die jedoch bisher in der praktischen Analytik keine Bedeutung erlangt haben.

Für die Bestimmung von Quecksilber, dessen empfindlichste Resonanzlinie bei 1850 Å liegt, kann jedoch eine weniger empfindliche Resonanzlinie bei 2537 Å benutzt werden. Sie beruht

**Neue analytische Methoden (1)**

[\*] Dr. H. Massmann  
Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie  
46 Dortmund, Bunsen-Kirchhoff-Straße 11

[\*\*] Nach einem Plenarvortrag bei der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“ über das Thema „Spurenanalyse“ in Erlangen am 2. bis 5. April 1973.