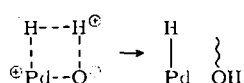


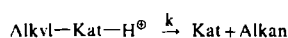
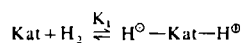
Wir schlagen einen analogen Reaktionsverlauf für den Katalysator Pd-Salen vor. Die „basische Bindungsstelle“ wird im folgenden definiert.

In Pd-Salen ist das Palladium-Ion von den beiden Stickstoff- und Sauerstoff-Atomen des planaren Chelat-Liganden umgeben. Im festen Zustand wird bei den Molekülen an der Kristalloberfläche eine der axialen Positionen am Pd vom darunter befindlichen Molekül eingenommen (vermutlich Pd—Pd-Wechselwirkung). Ein fünfter Ligand scheint auch in Lösung notwendig zu sein, da Pd-Salen nur in koordinationsfähigen basischen Lösungsmitteln (DMF, Pyridin) katalytisch aktiv ist. Somit steht nur noch eine Koordinationsstelle zur Verfügung. Die Hydrierung erfordert aber mindestens zwei benachbarte Koordinationsstellen – eine für das Wasserstoff-Molekül und eine für das Olefin. Wir müssen demnach annehmen, daß mindestens ein Ligand des Metalls während der Reaktion abgespalten wird.

Der erste Schritt ist vermutlich die Anlagerung des Wasserstoff-Moleküls an die freie Koordinationsstelle. Die anschließende heterolytische Spaltung des H<sub>2</sub>-Moleküls dürfte über einen stark polaren Vier-Zentren-Übergangszustand verlaufen: das Proton bildet dann mit einem der Sauerstoff-Anionen des Liganden eine phenolische Hydroxygruppe, die keine Koordinationsstelle mehr beansprucht. Auf dieser Stufe könnte es leicht zu einem H—D-Austausch zwischen der OH-Gruppe und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OD kommen.



Die freigewordene äquatoriale Koordinationsstelle kann nun ein Olefin-Molekül aufnehmen, das durch Einschiebung in die Pd—H-Bindung als Alkylgruppe gebunden wird (Alkyl-Kat-H<sup>⊕</sup>). Durch intramolekularen Übergang des Protons der phenolischen OH-Gruppe entsteht das Alkan; anschließend bildet sich Pd-Salen zurück:



Das hieraus folgende Geschwindigkeitsgesetz

$$r_{\text{H}} = \frac{k K_2 K_1 [\text{H}_2] [\text{Olefin}]_0 [\text{Kat}]_0}{1 + K_1 [\text{H}_2] + K_2 [\text{H}_2] [\text{Olefin}]_0}$$

ist vollständig im Einklang mit den Ergebnissen der kinetischen Messungen [Gl. (1)–(3)]. Der vorgeschlagene Reaktionsablauf wird ferner durch die Tatsache gestützt, daß Hydrierung und H—D-Austausch mit vergleichbarer Geschwindigkeit verlaufen (Größenordnung: 10<sup>−3</sup> mol Substrat l<sup>−1</sup> s<sup>−1</sup> bezogen auf 1 mol Pd-Salen bei P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 720 Torr).

Die Diacetyldioxim-Komplexe von Pd und Ni verhalten sich ebenso wie Pd-Salen. Da vergleichbare quadratisch-planare Chelat-Liganden in der Natur relativ häufig sind, nehmen wir an, daß auch übergangsmetallhaltige Enzyme, z.B. gewisse Hydrogenasen und Nitrogenasen, auf ähnliche Weise wirken könnten. Als „basische Bindungsstelle“ fungiert ein Anion des Chelat-Liganden wie S<sup>⊖</sup>, O<sup>⊖</sup>, COO<sup>⊖</sup> oder N<sup>⊖</sup>. Der katalytische Prozeß wäre demnach durch die aufeinanderfolgende Verfügbarkeit und Nichtverfügbarkeit von Koordinationsstellen charakterisiert.

Eingegangen am 17. Mai 1974 [Z 53]

[1] Siehe z.B. B. R. James: Homogeneous Hydrogenation. Wiley-Interscience, New York 1973.

[2] D. Kleiner u. R. H. Burris, Biochim. Biophys. Acta 212, 417 (1970).

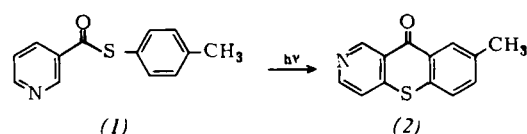
[3] N. Tamiya u. S. L. Miller, J. Biol. Chem. 238, 2194 (1963).

## 2- und 4-Azathioxanone durch Photoumlagerung von Thionicotinsäure-S-arylestern<sup>[1][\*\*]</sup>

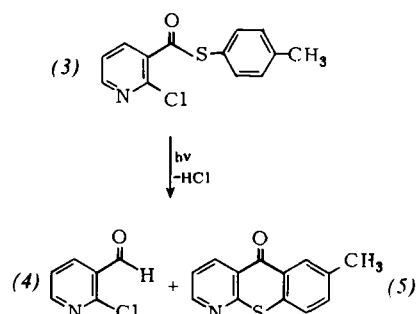
Von Gerd Buchholz, Jürgen Martens und Klaus Praefcke<sup>[\*]</sup>

S-Arylester aromatischer Thiocarbonsäuren mit −I-Substituenten (z.B. CH<sub>3</sub>—SO<sub>2</sub><sup>−[2]</sup> oder CH<sub>3</sub>—SO<sup>−[3]</sup>) in *o*-Stellung ergeben bei einer „nucleophilen“ Photoumlagerung Thioxanthon<sup>[2,3]</sup>. Fehlt der Acceptorsubstituent, so entsteht kein Thioxanthon<sup>[4]</sup>.

Wir haben nun gefunden, daß sich die für die Photoumlagerung notwendige positive Ladung am *o*-C-Atom auch durch ein N-Atom im Ring induzieren läßt. Die Bestrahlung<sup>[5]</sup> von Thionicotinsäure-S-*p*-tolylester (1)<sup>[6]</sup> ergibt ein Produktgemisch, aus dem durch Säulenchromatographie nacheinander 25% Di-*p*-tolyl-disulfid, 17% (1) und 44% 7-Methyl-2-azathioxanthon (2)<sup>[7]</sup> isoliert werden (Rest: undefiniertes Polymeres).



Bei der Bestrahlung<sup>[5]</sup> von (3)<sup>[8,9]</sup> entstehen der bisher nicht beschriebene 2-Chlor-3-pyridincarbaldehyd (4)<sup>[9,10]</sup> (51%), das zu (2) isomere 7-Methyl-4-azathioxanthon (5)<sup>[11]</sup> (27%) und Di-*p*-tolyl-disulfid (21%). Außerdem isoliert man 22% (3).



Beide pharmazeutisch interessanten Azathioxanthon-Systeme sind hiermit erstmalig auf photochemischem Wege erhalten worden. Überraschend ist, daß jeweils nur eines der beiden möglichen Isomeren entsteht.

Eingegangen am 22. Mai 1974 [Z 54]

[\*] Dipl.-Chem. G. Buchholz, Dipl.-Chem. J. Martens und Prof. Dr. K. Praefcke  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

[\*\*] G. B. dankt der Schering AG, Berlin, für ein Stipendium. J. M. dankt für ein Chemiefonds-Stipendium der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main. – Diese Arbeit wurde von der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] Organische Schwefelverbindungen, 12. Mitteilung. – 11. Mitteilung: G. Höhnle, F. Marschner, K. Praefcke u. P. Weyerstahl, Chem. Ber. 107 (1974), im Druck.

[2] J. Martens u. K. Praefcke, Tetrahedron 30 (1974), im Druck, und neuere Ergebnisse.

[3] J. Martens u. K. Praefcke, unveröffentlichte Ergebnisse.

[4] J. Martens u. K. Praefcke, Chem. Ber. 107 (1974), im Druck.

[5] Ca. 70 h in wasserfreiem Benzol nach Spülen mit Reinststickstoff, stationäre N<sub>2</sub>-Atmosphäre, Philips-Quecksilberhochdruckbrenner HPK 125 W (Quarzglas) bei 20 °C, 0.01 mol/l. Nach Einengen im Vakuum wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert; Elution mit Benzin (30–70 °C) mit ansteigender Konzentration an Benzol.

[6] H. Zinner u. H. Fiedler, Arch. Pharm. (Weinheim) 291, 63, 330 (1958).  
 [7] Fp = 172–173 °C, IR (CCl<sub>4</sub>):  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1650 cm<sup>-1</sup>, Vgl. DOS 2044926 (1972), Takeda Chem. Ind.: Chem. Abstr. 75, P.35989c (1971); Fp = 175–177 °C.  
 [8] Dargestellt aus dem Säurechlorid und *p*-Thiokresol, Ausb. 81%, Fp = 99–101 °C (Diäthyläther), IR (CCl<sub>4</sub>):  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1700 cm<sup>-1</sup>.

[9] Von allen neuen Verbindungen liegen korrekte elementaranalytische und spektroskopische Daten vor.

[10] Fp = 42–44 °C, IR (CCl<sub>4</sub>):  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1705 cm<sup>-1</sup>.

[11] Fp = 149–150 °C, IR (CCl<sub>4</sub>):  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1645 cm<sup>-1</sup>, Vgl. Belg. Pat. 638971 (1964), Sandoz Ltd.: Chem. Abstr. 62, 9138a (1965); Fp = 153–154 °C.

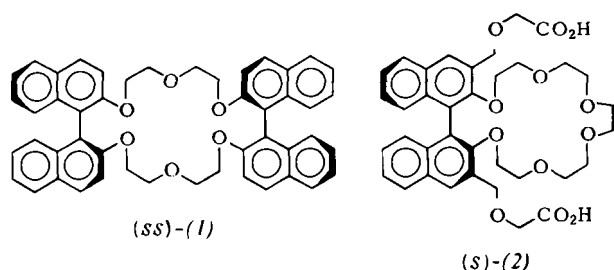
## RUNDSCHAU

### Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

**Nichtbenzoide aromatische  $\pi$ -Elektronensysteme** sind das Thema einer Übersicht von F. Sondheimer. Nach einer Zusammenstellung der typischen Eigenschaften von Benzol als Prototyp eines aromatischen Moleküls wird am Beispiel von Annulenen, Dehydroannulenen, überbrückten Annulenen, ionischen Systemen und heteroaromatischen Systemen besprochen, welche Eigenschaften des Benzols diese Verbindungen aufweisen und welche nicht. So läßt sich z. B. [18]Annulen mit seinen  $(4n+2)$   $\pi$ -Elektronen zwar elektrophil substituieren, ist nahezu planar, zeigt keine alternierenden Bindungslängen und einen diamagnetischen Ringstrom, ist aber nicht besonders beständig, reagiert schnell mit Brom und unterliegt einer Valenzisomerisierung. Der „aromatische“ Charakter wird jedoch beim Vergleich mit [16]Annulen deutlich. [Nonbenzenoid Aromatic  $\pi$ -Electron Systems. *Chimia* 28, 163–172 (1974); 80 Zitate] [Rd 711 –L]

**Mit der Chemie von Einlagerungsverbindungen** befassen sich D. J. Cram und J. M. Cram. Derartige Komplexe zwischen organischen Molekülen interessieren besonders als Modelle für die Simulation der Substratelektivität von Enzymen. Struktur und Bindung in solchen Molekülkomplexen werden am Beispiel der Kronenäther und ihrer Derivate mit der Binaphthylgruppierung besprochen. Sie können Alkalimetall-, Ammonium- und Alkylammonium-Ionen komplexieren und lipophilisieren. Ein optisch aktiver Kronenäther (1) mit zwei



Binaphthylgruppierungen lagert bevorzugt ( $>2:1$ ) eine enantiomere Form eines (1-Phenyläthyl)ammoniumsalzes ein. Ähnlich verhält sich eine Dicarbonsäure (2) mit Kronenäther-Binaphthyl-Gerüst gegenüber enantiomeren Aminosäuren; diese Eigenschaft könnte den Bau einer Maschine zur Enantiomerenentrennung ermöglichen. [Host-Guest Chemistry. *Science* 183, 803–809 (1974); 22 Zitate]

[Rd 712 –L]

**Über 1972 in der Arsenchemie erzielte Fortschritte** referieren G. O. Doak und L. D. Freedman. Nach kurzem Hinweis auf primäre und sekundäre Arsane, darunter solche mit As–Si-Bindungen, werden eingehend Arbeiten über tertiäre Arsane (Herstellung, Spektren, Verwendung als Liganden, chemische, physikalische Eigenschaften), ferner Amino- und Halogenarsane besprochen. Arsensäuren wurden durch Kupplung diazotierter Arsanilsäure mit Chromanonen, Thiochromanonen und ähnlichen Verbindungen und Zersetzung der Kupplungsprodukte unter N<sub>2</sub>-Entwicklung erhalten. Tertiäre Arsanoxide lassen sich aus enantiomeren tertiären Arsanen durch Oxidation mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ohne Racemisierung gewinnen. Eine Reihe von Arbeiten gilt der Reaktion tertiärer Arsanoxide mit Alkylhalogeniden. Bei alkalischer Spaltung von Arsoniumsalzen bleibt die Konfiguration, im Gegensatz zur analogen Reaktion von Phosphoniumsalzen, erhalten. Weitere Untersuchungen befassen sich mit Reaktionen von Arsen-yliden. Verbindungen mit As–S-Bindungen, cyclischen As-Derivaten, spektroskopischen Untersuchungen und analytischen Methoden sind weitere Abschnitte gewidmet. [Arsenic. Annual Survey Covering the Year 1972. *J. Organometal. Chem.* 68, 295–369 (1974); 316 Zitate]

[Rd 706 –M]

### Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

**Thermoplastisch verarbeitbare Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate, die sich besonders zur Herstellung von CO<sub>2</sub>-undurchlässigen Getränkeflaschen eignen**, bestehen im wesentlichen aus einem Harz, das 76–85 Gew.-% einpolymerisiertes Acrylnitril und 24–25 Gew.-% eines aromatischen Olefins enthält in Abmischung mit einem gepfropften Kautschuk. Die Pfropfkomponente enthält 50–70 Gew.-% eines Kautschuks, der aufgefropfte Anteil 61–85 Gew.-% Acrylnitril und 39–15 Gew.-% aromatisch substituiertes Olefin. Um die Masse zu schlagfesten Flaschen verarbeiten zu können, soll das Harz eine Schmelzviskosität von  $2 \times 10^4$  bis  $4 \times 10^5$  Poise bei 220 °C haben. Die Polymerisationen werden in Emulsion durchgeführt, wobei genaue Dosierrezepturen eingehalten werden müssen. [DOS 2256612; E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del. (USA)]

[PR 197 –W]

**Polyhydrazidfaser mit hohem Elastizitätsmodul** bestehen zumindest zu 85% aus den wiederkehrenden Einheiten (1) bis (3). Für die Zusammensetzung des Polymeren gibt es genaue