

durchzuführen. Die Antwort auf die letzte Frage könnte bei einem allgemeinen Phänomen der heterogenen Katalyse zu suchen sein: Feste, reduzierte Übergangsmetallkatalysatoren weisen an der Oberfläche niedervalente, koordinativ ungesättigte Metallspezies auf, an denen sich die Katalyse vollzieht, während derartige Zentren in Lösung leicht durch Lösungsmittelkoordination oder Clusterbildung blockiert werden können.

Eingegangen am 23. Juni 1975 [A 99]
Übersetzt von Dr. K. W. Böddeker, Geesthacht

- [1] F. Fischer: Herstellung flüssiger Kraftstoffe aus Kohle. Bornträger, Berlin 1924.
- [2] P. Sabatier u. J. B. Senderens, C. R. Acad. Sci. 134, 514, 689 (1902).
- [3] F. Fischer u. H. Tropsch, DRP 411216 (1922).
- [4] a) H. Pichler, Adv. Catal. 4, 271 (1952); b) H. H. Storch, N. Golicic u. R. B. Anderson: *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*, Wiley, New York 1951; c) H. Köhl in K. Winnacker u. L. Kühler: *Chemische Technologie*, Hanser Verlag, München 1959, Bd. 3, S. 492; d) H. Pichler u. G. Krüger: Herstellung flüssiger Kraftstoffe aus Kohle. Gersbach & Sohn, München 1973, und dort zit. Lit.
- [5] F. Fischer u. H. Tropsch, DRP 484337 (1925).
- [6] F. Fischer u. H. Pichler, DRP 731295 (1936).
- [7] F. Fischer u. H. Pichler, DRP 888240 (1937); DRP 888841 (1937).
- [8] H. Pichler u. H. Buffeb, Brennst.-Chem. 21, 257, 273, 285 (1940).
- [9] a) W. Wenzel, Angew. Chem. Ausg. B 20, 225 (1948); b) M. D. Schlesinger, H. E. Benson, E. Murphy u. H. H. Storch, Ind. Eng. Chem. 46, 1322 (1954); c) DBP 939385 (1951); DBP 974811 (1961) (Ruhrchemie); d) UdSSR-Pat. 386899 (1973); 386900 (1973); e) Yu. Kagan, A. N. Bashkirov, L. A. Morozov, Yu. B. Kryukov u. N. A. Orlova, Neft Khim. 6, 262 (1966).
- [10] H. Tropsch u. H. Koch, Brennst.-Chem. 10, 337 (1929).
- [11] H. Koch u. H. Hilberath, Brennst.-Chem. 22, 135, 145 (1941).
- [12] R. A. Friedel u. R. B. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 72, 1212 (1950).
- [13] H. Pichler, H. Schulz u. F. Hojabri, Brennst.-Chem. 45, 215 (1964).
- [14] H. Pichler, H. Schulz u. M. Elstner, Brennst.-Chem. 48, 78 (1967).
- [15] H. Pichler, H. Schulz u. D. Kühe, Brennst.-Chem. 49, 344 (1968).
- [16] H. Schulz, B. R. Rao u. M. Elstner, Erdöl Kohle 23, 651 (1970), und dort zit. Lit.
- [17] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Adv. Polymer Sci. 15, 1 (1974).
- [18] Siehe z. B.: G. Henrici-Olivé u. S. Olivé: *Polymerisation*. Verlag Chemie, Weinheim 1969.
- [19] R. S. Nyholm in W. M. H. Sachter, G. C. A. Schuit u. P. Zwietering: Proc. 3rd Internat. Congr. Catal., Vol. I. North Holland, Amsterdam 1965, S. 25.
- [20] Siehe z. B.: J. Chatt u. J. Halpern in F. Basolo u. R. L. Burwell: *Catalysis. Progress in Research*. Plenum Press, London 1973, Kap. 3.
- [21] J. P. Collman u. S. R. Winter, J. Am. Chem. Soc. 95, 4089 (1973).

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vor dringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

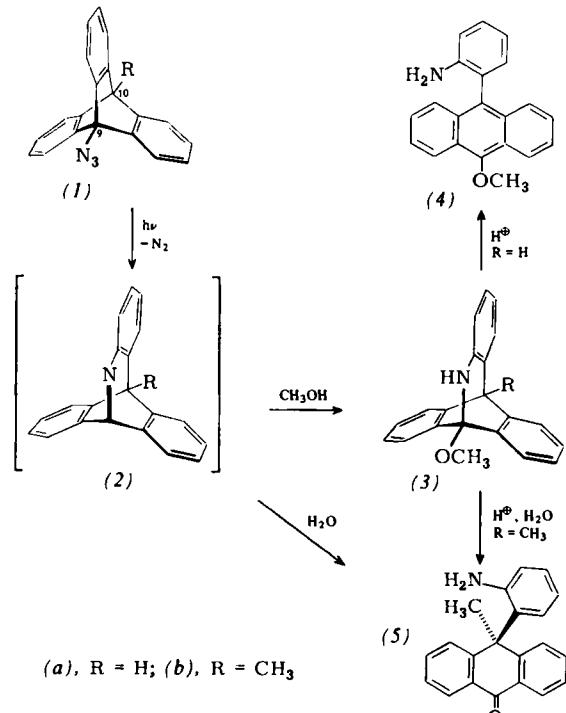
Photolyse von 9-Azidotriptycenen^[**]

Von Helmut Quast und Philipp Eckert^[*]

Die Photolyse von 1-Azidoadamantan führte zu einem gespannten „Brückenkopfimin“ (Brückenkopf ist das C-Atom der Gruppierung $\geq \text{C}=\text{N}-$), das an seinen Folgereaktionen erkannt wurde^[1]. Um zu prüfen, ob bei der Photolyse – wie beim 1-Azidonorbornan vermutet^[2] – die Solvatation der Azidgruppe eine Rolle spielt, untersuchten wir die 9-Azidotriptycene (1), denen aus sterischen Gründen diese Solvatation fehlt. Dabei stand die Frage nach dem Auftreten der besonders stark gespannten, hypothetischen „Brückenkopfimine“ (2) im Vordergrund.

Die 9-Azidotriptycene (1a) und (1b)^[3] sind durch Umsetzung der 9-Lithiotriptycene^[4] mit *p*-Toluolsulfonylazid in

Ether und anschließende Thermolyse der gebildeten Triazensalze in siedendem Benzol^[5] einfach zugänglich (Ausbeute 78 bzw. 75 % bezogen auf die 9-Bromtriptycene).



Photolyse^[6] von (1a) und (1b) in Methanol lieferte 64 bzw. 42 % der Azahomotriptycene (3)^[3], die als Addukte des Solvens an (2) betrachtet werden können. Während (3a) bereits durch Säurespuren in Deuteriochloroform rasch in das Anthracen-Derivat (4) übergeführt wurde, war (3b) erwartungsgemäß weit weniger säureempfindlich. Erst durch längeres Erhitzen in Methanol/2 N Salzsäure (4:1) wurde der Ring quantitativ zum Anthron-Derivat (5) geöffnet, das durch Diazotierung und Reduktion mit hypophosphoriger Säure zu 10-Methyl-10-phenylanthron^[7] abgebaut wurde. (5) entsteht in 90 % Ausbeute unmittelbar aus (1b) durch Belichten in Dioxan/Wasser (2:4:1) oder in *tert*-Butylalkohol.

Nach der Photolyse^[6] von (1a) in Cyclohexan erhielt man durch préparative Schichtchromatographie 53 % eines intensiv

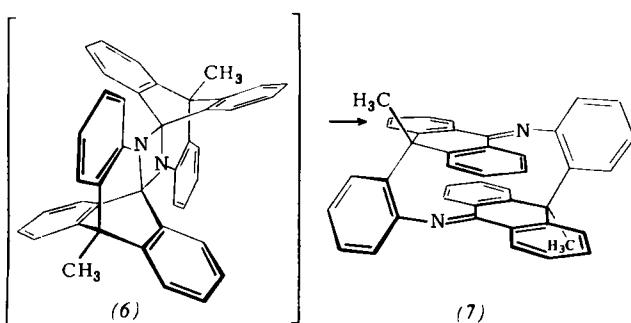
[*] Doz. Dr. H. Quast und Dipl.-Chem. Ph. Eckert
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, 8700 Würzburg

[**] Brückenkopfazide, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Ergebnisse sind der geplanten Dissertation von Ph. E. entnommen. – 1. Mitteilung: [1].

orangen, gelb fluoreszierenden, bei $310^{\circ}\text{C}/5 \cdot 10^{-5}$ Torr sublimierbaren Produkts vom Zers.-P. 325°C , das formal ein Dimer von (2a) ist. Unter den gleichen Bedingungen lieferte (1b) zwei Dimere von (2b). Während die Struktur der farblosen Verbindung (Ausb. 29%, Zers.-P. $376\text{--}380^{\circ}\text{C}$) noch unbekannt ist, konnte das gelbe Produkt (Ausb. 21%, Fp = 339°C) aufgeklärt werden^[3].

Das 270-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum^[8] in $\text{D}_6\text{-Dioxan}$ zeigte nur ein Singulett (1.87 ppm) für die beiden Methylgruppen und ein (ABCD)₂-System, das mit $\delta_A = 8.040$, $\delta_B = 7.276$, $\delta_C = 7.124$, $\delta_D = 6.555$ ppm und $J_{AB} = 7.76$, $J_{AC} = 1.85$, $J_{AD} = 0$, $J_{BC} = 7.04$, $J_{BD} = 1.44$, $J_{CD} = 8.65$ Hz simuliert werden konnte. Die übrigen Protonen gaben nur zwei merkwürdig breite, kaum aufgelöste Signale bei 6.6 (4 H) und 7.1 ppm (12 H). Daß die vorhandenen 42 C-Atome im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (25.2 MHz, $\text{D}_6\text{-Dioxan}$) nur 15 Signale zeigten, war ein weiteres Indiz für eine symmetrische Struktur. Das bei tiefstem Feld (151.1 ppm) erscheinende Signal und eine starke IR-Absorption bei 1648 cm^{-1} wiesen auf C=N-Bindungen und damit auf eine Abbaumöglichkeit hin.

Die glatte hydrolytische Spaltung durch Erhitzen mit Methanol/2 N Salzsäure lieferte schließlich zwei mol (5) und sicherte damit Struktur (7). Unbekannt ist jedoch, ob die abgebildete *trans*-Konfiguration oder eine *cis*-Konfiguration mit C_2 -Symmetrie bevorzugt ist. Nach den NMR-Spektren findet bereits bei Raumtemperatur rasche Diastereomerisierung statt.



Die überraschende Bildung der Phan-Struktur (7) mit 14gliedrigem Ring läßt sich durch (2b) \rightarrow (6) \rightarrow (7) deuten. Die analoge säurekatalysierte Umwandlung eines siebengliedrigen cyclischen Imins ist bekannt^[9].

Die Parallelität im photochemischen Verhalten so verschiedener Brückenkopfazide wie 1-Azidoadamantan und (1) zeigt, daß Solvatationseffekte keine entscheidende Rolle spielen und Brückenkopfazide wohl allgemein einfache Vorstufen stark gespannter „Brückenkopfimine“ sind.

Eingegangen am 29. Dezember 1975 [Z 377]

- [1] H. Quast u. Ph. Eckert, Justus Liebigs Ann. Chem. 1974, 1727.
- [2] J. O. Reed u. W. Lwowski, J. Org. Chem. 36, 2864 (1971).
- [3] Die Strukturen aller neuen Verbindungen wurden aus Elementaranalysen, IR-, UV-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren abgeleitet. Die Summenformeln der „Dimere“ von (2) wurden zusätzlich durch hochauflöste Massenspektren gesichert.
- [4] G. Wittig u. W. Tochtermann, Justus Liebigs Ann. Chem. 660, 23 (1962); G. Wittig, Acc. Chem. Res. 7, 6 (1974).
- [5] Diese Azidsynthese ist im Prinzip bekannt: G. Ito, Bull. Chem. Soc. Jpn. 39, 635 (1966); S. J. Weininger, S. Kohen, S. Mataka, G. Koga u. J.-P. Anselme, J. Org. Chem. 39, 1591 (1974).
- [6] Corex-Filter, 450 W-Hanovia Lampe, vgl. [1].
- [7] C. K. Bradsher u. D. J. Beavers, J. Org. Chem. 21, 1067 (1956).
- [8] Wir danken Dr. D. F. Hillenbrand, University of Wisconsin, Madison, Wis. (USA), für die Aufnahme dieser Spektren.
- [9] I. M. Goldman, J. K. Larson, J. R. Tretter u. E. G. Andrews, J. Am. Chem. Soc. 91, 4941 (1969); vgl. G. Tóth, I. Pintér u. A. Messmer, Tetrahedron Lett. 1974, 735.

Synthese von Phenolaldehyden mit elektronenreichen Olefinen^[1]

Von Jürgen Hocker, Henning Giesecke und Rudolf Merten^[1]

Die üblichen Synthesen für Phenolaldehyde liefern häufig Gemische von *o*- und *p*-Isomeren in zum Teil mäßigen Ausbeuten^[2].

Wir fanden nun, daß man cyclische Aminale von Phenolaldehyden (3) in oft guten Ausbeuten erhält, wenn man Phenole (1) mit elektronenreichen Olefinen wie 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidinylen (2)^[3] umsetzt. (2) ist leicht aus *N,N'*-Diphenylethyleniamin und Orthoameisensäure-triethylester zugänglich und infolge seiner geringen Oxidationsempfindlichkeit leicht zu handhaben.

Die cyclische Aminalgruppe tritt bevorzugt in *p*-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe ein (Tabelle 1).

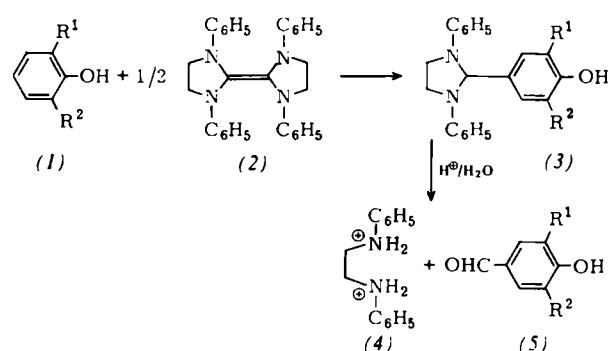
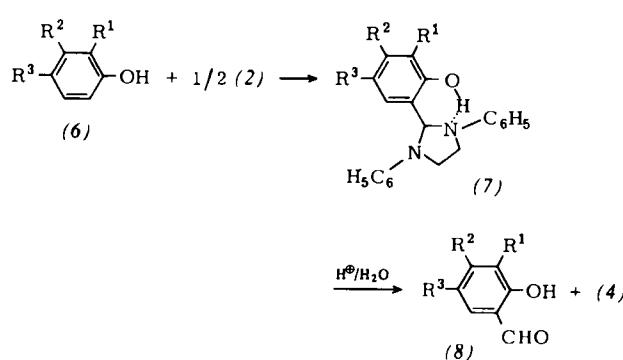


Tabelle 1. 4-Aminale (3) aus Phenolen (1) und 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidylen (2) in siedendem Dimethylformamid.

(3)	R ¹	R ²	Ausb. [%]	t [min]
a [a]	H	H	55	10
b	CH ₃	CH ₃	58	15
c	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	26	15
d	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	84	15
e	CH ₃	Cl	74	5
f	Cl	Cl	58	10

[a] Man erhält das Bis-aminale 1-(1,3-Diphenyl-2-imidazolidinyl)-4-(1,3-diphenyl-2-imidazolidinyl)benzol, das sich glatt zu *p*-Hydroxybenzaldehyd hydrolysieren läßt.

Ist die *p*-Stellung des Phenols blockiert oder sterisch behindert, so verläuft die Reaktion sehr selektiv über die 2-Amine (7) zu den Salicylaldehyden (8) (Tabelle 2).



[*] Dr. J. Hocker [•], Dr. H. Giesecke und Dr. R. Merten
Bayer AG, Zentrale Forschung, WHL
5090 Leverkusen 1

[+] Korrespondenzautor.