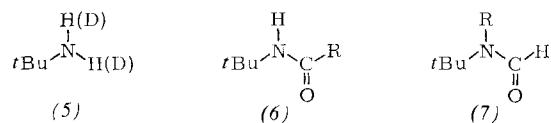


Umsetzung des Lithium-monoalkylamids (1) mit CO unter diesen Bedingungen (Arbeitsvorschrift^[2]) und anschließende Hydrolyse liefert zwar analog das *N*-Alkylformamid (4) [Ausb. bez. auf (1) ca. 30 %], Hydrolyse mit D₂O und Aufarbeiten mit H₂O jedoch unmarkiertes (4) [Ausb. ca. 50 %^[3]]. Analoge Umsetzung des markierten Amids [D₁]- (1) – hergestellt aus markiertem *tert*-Butylamin ([D₂]- (5), [D₁]- (5), (5))^[4] und durch etwas (1) verunreinigt – und Hydrolyse ergibt dagegen das markierte Formamid [D₁]- (4) (91 %) neben wenig (4) (9 %; Ausb. [D₁]- (4) + (4) ca. 15 %^[3, 4]). Die Verhältnisse [D₁]- (1): (1) und [D₂]- (5): [D₁]- (5): (5) in den Edukten bestimmten wir hierbei nicht unabhängig, weil D/H-Austausch bei Manipulation und Analyse schwer zu vermeiden ist; [D₁]- (1): (1) kann im besten Falle >96:4 gewesen^[4] und durch D/H-Austausch auf ≥ 91:9 gesunken sein.



R = SiMe₃, GeMe₃, PbMe₃

Diese Experimente beweisen schon allein, aber überzeugender noch im Vergleich zu den entsprechenden Experimenten mit authentischen Carbamyllithium-Verbindungen^[2], daß (2) bzw. $[D_1]$ -(2) kurzlebige Primärprodukte sind und sich in (3) bzw. $[D_1]$ -(3) umlagern. Dieses Resultat kann – wie im Titel formuliert – verallgemeinert werden. Die in^[1] beschriebenen Derivate hatten daher sicherlich nicht Strukturen vom Typ (6); am wahrscheinlichsten sind Strukturen vom Typ (7)^[5].

Eingegangen am 22. Mai 1978 [Z 72b]

[1] P. Jutzi, F. W. Schröder, *Angew. Chem.* 83, 334 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 339 (1971).

[2] V. Rautenstrauch, M. Joyeux, *Angew. Chem.* 91, 72 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, Nr. 1 (1979).

[3] Die Ausbeuteschwankungen werden vermutlich durch schwankenden CO-Strom und unvollständige Isolierung, im Falle von $[D_1] \cdot (1)$ auch durch ungenaue Einwaage (von $[D_2] \cdot (5)$, $[D_1] \cdot (5)$, (5) [4]) verursacht.

[4] (5) wurde im Molverhältnis 4:96 mit D_2O gemischt, das durch Austausch gebildete Gemisch $[D_2] \cdot (5)$, $[D_1] \cdot (5)$, (5) unter Argon in das Reaktionsgefäß destilliert und nach [2] – jedoch mit überschüssigem *n*-Butyllithium, um eventuell mitgerissenes D_2O , HOD, H_2O in $LiOD$ und $LiOH$ umzuwandeln – zu einem Gemisch $[D_1] \cdot (1)$, (1) lithiiert. Bei vollständigem Austausch mit dem D_2O , ohne D/H-Austausch beim Destillieren und ohne Berücksichtigung von kinetischen Isotopeneffekten bei der Lithiierung, sollten $[D_1] \cdot (1)$ und (1) im Verhältnis 96:4, mit Berücksichtigung dieser Effekte im Verhältnis >96:4 vorgelegen haben.

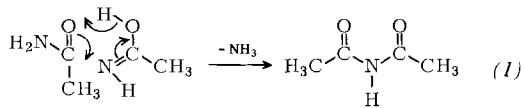
[5] L. Birköfer, A. Ritter, *Angew. Chem.* 77, 414 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 417 (1965); L. Birköfer, H. Dickopp, *Chem. Ber.* 101, 3579 (1968).

[6] pK_a von $R_2NCHO \approx 38$ [R. R. Fraser, P. R. Hubert, *Can. J. Chem.* 52, 185 (1974)], von $RNHCHO \approx 18$ [J. Z. Zabicky: *The Chemistry of Amides*. Wiley-Interscience, New York 1970, S. 188ff].

Intermolekulare En-Reaktionen in einer Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsapparatur^[**]

Von Jürgen Metzger und Peter Köll^[*]

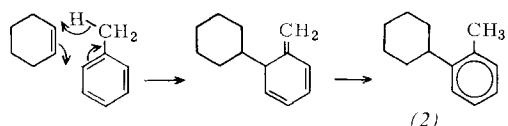
Beim thermischen Abbau von Chitin in überkritischem Aceton^[11] konnten wir Diacetamid (*I*) nachweisen, das durch Dimerisierung von Acetamid im Sinne einer En-Reaktion entstanden war.



Dies veranlaßte uns, einige En-Reaktionen^[12] als ein Beispiel für die Vielfalt thermischer pericyclischer Reaktionen^[3] in der gleichen Hochdruck-Hochtemperatur-Apparatur („HP-HT“-Apparatur)^[11] zu untersuchen, die relativ problemloses Arbeiten bei Drücken bis ca. 500 bar und Temperaturen bis ca. 700 K ermöglicht und aus handelsüblicher HPLC- und GC-Ausrüstung zusammengesetzt ist. Die Apparatur bietet alle Vorteile eines Strömungsreaktors, insbesondere schnelle Abführung empfindlicher Produkte aus der Reaktionszone sowie die Möglichkeit der kurzfristigen Änderung der Reaktionsparameter bei geringstem Substanzverbrauch.

Während intramolekulare En-Reaktionen auch mit nichtaktivierten Enophilen in größerer Zahl bekannt sind^[4], erfordern intermolekulare En-Reaktionen im allgemeinen aktivierte Enophile^[2]. Kommen hohe Drücke neben den für die En-Reaktionen notwendigen hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten zur Anwendung, sollten auch intermolekulare En-Reaktionen mit nichtaktivierten Enophilen möglich sein. So lassen sich die Umsetzungen, die Nemtsov et al.^[5] 1938 bei hoher Temperatur und unter Druck mit dem Ziel der Polymerisation von Olefinen durchführten, als En-Reaktionen verstehen. Auch die Reaktion von Acetylen als mäßig aktivem Enophil mit Olefinen zu 1,4-Dienen bei 623 K und 170 bar – ebenfalls in einer Strömungsapparatur – demonstriert den Einfluß des Druckes^[6].

In den von uns untersuchten Beispielen (vgl. Tabelle 1) entstanden in jedem Fall in übersichtlicher Hauptreaktion die erwarteten Produkte. Selbst die Umsetzung von Toluol als „desaktivierter“ En-Komponente mit nichtaktivierten Enophilen gelingt; mit Cyclohexen bildet sich *o*-Cyclohexyltoluol (2).



Die Ausbeuten in Tabelle 1 sind nicht optimiert und dürften sich durch Erhöhung der Verweilzeiten (Einbau einer längeren Reaktionskapillare oder geringere Strömungsgeschwindigkeiten) leicht auf präparativ interessante Werte steigern lassen. Hierfür kann die Synthese von 3-Cyclohexylcyclohexen aus Cyclohexen als Beispiel gelten (siehe Arbeitsvorschrift). Diese Dimerisierung verläuft anscheinend entsprechend dem erwarteten pericyclischen Mechanismus regiospezifisch. (Bei längeren Verweilzeiten isomerisieren allerdings etwa 5 % des Primärproduktes zu 1-Cyclohexylcyclohexen.) Somit sind die beschriebenen thermischen Olefindimerisierungen und auch die Alkylierung von Toluol den katalytischen Verfahren zumindest in bezug auf die Regioselektivität überlegen.

Tabelle 1. Ausgewählte intermolekulare En-Reaktionen mit nichtaktivierten Enophilen. Reaktionsbedingungen: 673 K, 450 bar, 10 min Verweilzeit, En:Enophil = 10:1, Umsatz bezogen auf das Enophil. Charakterisierung der Produkte durch GC-MS.

En	Enophil	Reaktionsprodukt(e)	Umsatz [%]
1-Hexen	1-Hexen	Gemisch isomerer Dodecene	5
Cyclohexen	Cyclohexen	3-Cyclohexylcyclohexen	4.5
Aceton	Cyclohexen	Cyclohexylaceton	0.5
Toluol	Cyclohexen	<i>o</i> -Cyclohexyltoluol	1.2
Toluol	Tolan	1,2-Diphenyl-1-tolyl-ethylen	15

[*] Prof. Dr. P. Köll, Dr. J. Metzger
Fachbereich 4 (Naturwissenschaften) der Universität
Bielefeld, Postfach 100 131, D-3300 Bielefeld

[**] 2. Mitteilung über Hochdruck-Hochtemperatur-Reaktionen in einer Strömungsapparatur – 1. Mitteilung [1]

Arbeitsvorschrift

Synthese von 3-Cyclohexylcyclohexen: 20 g Cyclohexen werden mit einer Verweilzeit von ca. 50 min durch die „HP-HT“-Apparatur^[1] bei 673 K und 460 bar mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0.12 ml/min gepumpt. Als Reaktor dient eine 15 m lange Edelstahlkapillare (1.6 mm äußerer, 0.7 mm innerer Durchmesser). Nicht umgesetztes Cyclohexen (16 g) wird abdestilliert. Der Rückstand (3.4 g, 17 %) besteht weitgehend aus reinem 3-Cyclohexylcyclohexen, das durch Destillation weiter gereinigt wird; $K_p = 98^\circ\text{C}/10 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1.4912$ ($K_p = 224^\circ\text{C}/760 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1.4941$ ^[7]). IR-, NMR- und Massenspektren beweisen die Struktur der Verbindung.

Eingegangen am 29. September 1978 [Z 130a]

- [1] P. Köll, J. Metzger, Angew. Chem. 90, 802 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 754 (1978).
- [2] H. M. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 597 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 566 (1969).
- [3] J. B. Hendrickson, Angew. Chem. 86, 71 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 47 (1974).
- [4] W. Oppolzer, V. Snieckus, Angew. Chem. 90, 506 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 476 (1978).
- [5] M. S. Nemtsov, T. V. Nizovkina, E. A. Soskina, J. Gen. Chem. (USSR) 8, 1303, 1324 (1938); Chem. Abstr. 33, 4206 (1939).
- [6] N. F. Cwinski, J. Org. Chem. 30, 361 (1965).
- [7] W. Hückel, R. Bross, O. Fechtig et al., Justus Liebigs Ann. Chem. 624, 142 (1959).

Thermische pericyclische Reaktion zwischen Alkinen und Alkanen^[1]

Von Jürgen Metzger und Peter Köll^[*]

Die Ergebnisse intermolekularer En-Reaktionen^[2] im Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor („HP-HT“-Apparatur)^[3] ließen erwarten, daß bei hohen Drücken, hohen Temperaturen und schneller Abführung der Reaktionsprodukte thermische pericyclische Reaktionen realisierbar sind, die sich bisher der Beobachtung entzogen.

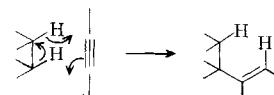
Zunächst setzten wir 1-Hexin in *n*-Hexan (1:10) ein, in der Hoffnung, neben der Trimerisierung des Alkins zu Benzol-derivaten auch eine Dimerisierung im Sinne einer En-Reaktion beobachten zu können, die zu Allenderivaten führen sollte. Ein Hexin-Dimer konnte auch durch GC-MS-Kopplung in geringer Menge nachgewiesen werden. Überraschenderweise erhielten wir aber als Hauptprodukte Alkene (0.9 % Octen, 0.9 % Nonen, 1 % Decen, 6 % Dodecen, 2.6 % Tributylbenzol;

jeweils Isomerengemische, Ausbeuten bezogen auf eingesetztes 1-Hexin). Diese Alkene konnten nur durch Reaktion von 1-Hexin mit *n*-Hexan entstanden sein.

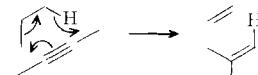
Zur Prüfung einer möglichen Verallgemeinerung dieser überraschenden Befunde setzten wir Cycloalkane mit Alkinen im gleichen Reaktor^[3] um. Wie Tabelle 1 zeigt, entstanden in jedem der untersuchten Fälle in bemerkenswert einheitlicher Reaktion als Hauptprodukte die Alkenylcycloalkane.

Aufgrund der recht drastischen Reaktionsbedingungen war ein radikalischer Reaktionsverlauf in Betracht zu ziehen, insbesondere da die Bildung von Vinylcyclohexan in Gegenwart von Radikalbildnern bekannt ist^[4, 5]. Zugesetzte Radikalfänger beeinflußten jedoch die Ausbeute an Hauptprodukt nicht. Diese Ergebnisse schließen unseres Erachtens eine Radikalkettenreaktion aus.

Es handelt sich offensichtlich um eine neue thermische pericyclische Reaktion, die auch nach theoretischen Überlegungen^[6] möglich sein sollte. Die Bildung der Hauptprodukte kann durch ein allgemeines Schema beschrieben werden:



Als Nebenreaktion kann auch statt eines Wasserstoffatoms eine Alkylgruppe (unter Spaltung und Neubildung einer CC- σ -Bindung) wandern. Diese Reaktion erklärt die Bildung von Octen, Nonen und Decen bei der Umsetzung von *n*-Hexan mit 1-Hexin sowie den Befund, daß Undecen nicht beobachtet wird:



Die neuen pericyclischen Reaktionen dürften sowohl für die Funktionalisierung (Vinylierung) als auch für die Fragmentierung (thermische nichtradikalische Crackung) von Alkanen zu Alkenen von Interesse sein.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Alkine werden in überschüssigem Alkan gelöst; bei gasförmigen Alkinen sättigt man das Alkan in einem Autoklaven mit dem Alkin. Die Lösung wird durch die „HP-HT“-Apparatur^[3] gepumpt. Als Reaktor wurde eine Edelstahlkapillare (Länge 12 m, Durchmesser außen 1.6 mm, innen 0.7 mm) verwendet. Als Reaktionsbedingungen bewährten sich: $T = 623 -$

Tabelle 1. Reaktion von Alkanen und Alkinen (Reaktionsbedingungen: $T = 673 \text{ K}$, bei Nr. 1 und 2 633 K, $p = 400 \text{ bar}$). Die Produkte wurden durch GC-MS identifiziert und gaschromatographisch mit innerem Standard bestimmt. Die Hauptprodukte wurden destillativ (Nr. 2, 4, 5) oder präparativ-dünnssichtchromatographisch (Nr. 3) isoliert und NMR- und IR-spektroskopisch untersucht.

Nr.	Alkan	Alkin	Alkan:Alkin	Verweilzeit [min]	Hauptprodukte	Ausb. [%] [a]
1	<i>n</i> -Hexan	1-Hexin	10:1	4	Dodecen-Isomere	6
2	Cyclohexan	1-Hexin	20:1	2	<i>trans</i> -1-Cyclohexyl-1-hexen <i>cis</i> -1-Cyclohexyl-1-hexen 2-Cyclohexyl-1-hexen	7.5 2.6 0.8
3	Cyclohexan [b]	Tolan	100:1	4.5	<i>E</i> - und <i>Z</i> -1-Cyclohexyl-1,2-diphenylethylen	20
4	Cyclohexan	Acetylen	0.5 bar [c]	2	Vinylcyclohexan	0.2
5	Methylcyclopentan [d]	Acetylen	1 bar [c]	4	Methyl(vinyl)cyclopentan (Isomerengemisch)	1.5

[a] Ausbeuten bezogen auf Alkin, bei Nr. 4 und 5 auf Alkan. [b] Gleiches Ergebnis bei Zusatz von 1 % 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (bez. auf Cyclohexan). [c] Bei angegebenem Überdruck mit Acetylen gesättigt. [d] Gleiches Ergebnis bei Zusatz von 1 % Hydrochinon (bez. auf Methylcyclopentan).

[*] Prof. Dr. P. Köll, Dr. J. Metzger
Fachbereich 4 (Naturwissenschaften) der Universität
Ammerländer Heerstraße 67-99, D-2900 Oldenburg

673 K, $p = 350 - 500 \text{ bar}$, Strömungsgeschwindigkeit 1-3 ml/min.

Eingegangen am 16. November 1978 [Z 130b]