

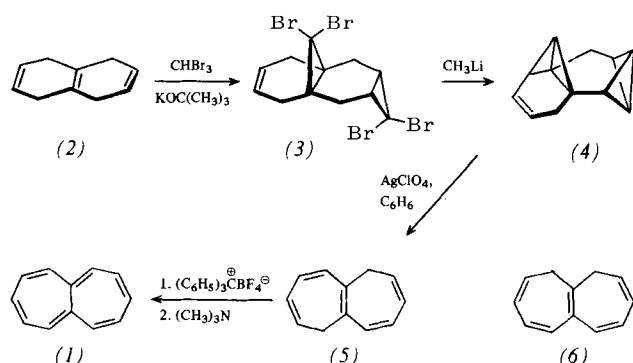
- [6] J. Ippen, Dissertation, Universität Köln 1975. Statt (6) kann das aus dem 4a,8a-Epoxid von Isotetralin (5) mit Chloroform und 50proz. Natronlauge unter Phasentransfer-Bedingungen erhältliche Bis(dichlorcarben)-Addukt (6), Cl statt Br [Fp = 125 °C (Zers.); Ausb. 75–80%] verwendet werden.
- [7] Zur Umwandlung von (7) in (8) vgl. die Synthese von Octalen: E. Vogel, H.-V. Runzheimer, F. Hogrefe, B. Baasner, J. Lex, Angew. Chem. 89, 909 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 871 (1977).
- [8] L. A. Paquette, A. R. Browne, E. Chamot, Angew. Chem. 91, 581 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 7 (1979).

Ergiebige Synthese von Heptalen aus Naphthalin über ein Bis(bicyclo[1.1.0]butan)-Derivat^[**]

Von Leo A. Paquette, Alan R. Browne und Ernest Chamot^[*]

Für Heptalen (1) gab es bisher zwei elegant konzipierte, aber vielstufige Synthesen^[1,2], so daß dieser Kohlenwasserstoff schwer zugänglich war; viele theoretische Voraussagen auf diesem Gebiet sind deshalb auch noch nicht experimentell überprüft worden.

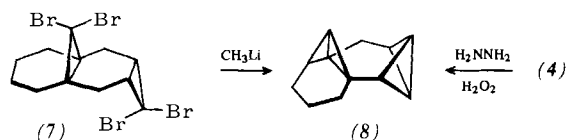
Wir berichten hier über die wirkungsvolle sechsstufige Umwandlung von Naphthalin in (1). Diese neue Methode nutzt die Regiospezifität der zweifachen intramolekularen Carbeninsertion zu (4)^[3] und die Fähigkeit von Silber(I)-Ionen, die Isomerisierung von Bicyclo[1.1.0]butanen zu konjugierten Dienen zu katalysieren^[4].



Die Addition von Dibromcarben an Tetrahydronaphthalin (Isotetralin) (2)^[5] nach dem modifizierten^[6] Verfahren von Vogel^[7] ergab das Bisaddukt (3) (38%) im Gemisch mit Mono- (12%) und Trisaddukt (0.8%). Diese Produkte konnten durch Umkristallisieren getrennt werden; erneute Addition von Dibromcarben wandelte das Monoaddukt in 72% Ausbeute in (3) um. Durch Behandlung des Tetrabromids (3) mit 2 M Methylolithium in Ether (0–25 °C, 3 h) entstand das farblose Bis(bicyclo[1.1.0]butan)-Derivat (4) in 59% Ausbeute nach Molekulardestillation (80–100 °C/0.3 Torr). Im ¹H-NMR-Spektrum von (4) (in C₆D₆) treten zwei Multipletts bei δ = 6.03–5.06 (2H) und 2.46–1.11 (10H) auf, und das ¹³C-NMR-Spektrum enthält zwölf Signale; dies zeigt die Isomerenreinheit des Kohlenwasserstoffs. Die definitive Strukturzuordnung folgt aus der Ag⁺-katalysierten Isomerisierung von (4), die ausschließlich 1,6-Dihydroheptalen (5) ergibt, und aus der katalytischen Hydrierung von (5) zu *cis*-Bicyclo[5.5.0]dodecan^[2]. Während (5) der Punktgruppe C_{2h} angehört, hat das 1,10-Isomer (6) C_{2v}-Symmetrie; die Unterscheidung gelingt durch das ¹³C-NMR-Spektrum (in CDCl₃), dessen sechs Signale (δ = 132.8, 131.0, 125.6, 123.6, 123.0, 33.6) nur mit (5) vereinbar sind.

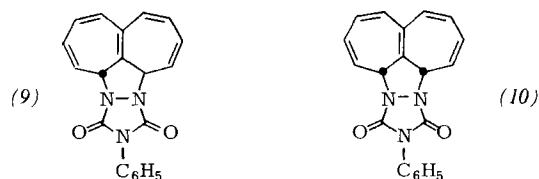
[*] Prof. Dr. L. A. Paquette, Dr. A. R. Browne, Dr. E. Chamot
Evans Chemical Laboratories, The Ohio State University
Columbus, Ohio 43210 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society, dem National Cancer Institute und durch einen Ohio State University Graduate School Postdoctoral Fellowship Award (A. R. B.) unterstützt.



Die beobachtete Regiospezifität bei der Carbeninsertion zu (4) beruht anscheinend auf dem geometrischen Einfluß, den eine Bicyclobutaneinheit auf die Bildung der anderen ausübt. Nach Molekülmodellen entsteht beim Ringschluß sowohl des zentralen als auch des peripheren Carbens ein starres Molekül, in welchem die zweite Insertion in möglichst großer Entfernung vom zuerst entstandenen Bicyclobutansystem erzwungen wird. Um zu zeigen, daß die Doppelbindung in (3) nicht zur Regiospezifität der Insertion beiträgt, wurde (7)^[6] analog mit Methylolithium umgesetzt. Die Trennung des Produkts (8) (46%) von einem Ether-Insertionsprodukt gelang durch Destillation (Kp = 52–58 °C/0.2 Torr). Die Homogenität von (8) wurde spektroskopisch und gaschromatographisch nachgewiesen. (4) ließ sich auch mit Diimid zu (8) reduzieren.

Obwohl in (4) und (8) jeweils zwei Bicyclo[1.1.0]butansysteme formal konjugiert sind, zeigen diese Moleküle nur die normale UV-Endabsorption. Demnach läßt sich die elektronische Wechselwirkung zwischen Bicyclobutanorbitalen nur dann beobachten, wenn die Systeme über die Brückenköpfe verbunden sind^[8]. Trotz ihrer Spannungsenergie, die mehr als 120 kcal/mol betragen muß^[9], sind (4) und (8) stabil.



Der letzte Syntheseschritt, die Umwandlung von (5) in (1), wurde nach Dauben^[2] durchgeführt. Das rotbraune Heptalen (1) ergab mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion in guter Ausbeute eine 10:1-Mischung aus einer amorphen und einer mikrokristallinen Substanz (Fp > 310 °C). Die monomere Natur wurde aus dem Massenspektrum (*m/e* = 329 (*M*⁺)) und die Symmetrie aus dem ¹³C-NMR-Spektrum abgeleitet (sieben Signale der C-Atome der Carbocyclen, davon zwei Signale quartärer C-Atome). Die sehr ähnlichen ¹H-NMR-Spektren der Isomere enthalten u. a. ein Multiplett acht olefinischer Protonen und ein Multiplett (2H) der dem Stickstoff benachbarten Allylprotonen. Die fast deckungsgleichen UV-Spektren [λ_{max}(C₂H₅OH) = 250 nm sh (ε = 11 500–12 000)] sind dem Spektrum von (6) sehr ähnlich^[2]. Die Addukte wurden auf dieser Basis als (9) und (10) formuliert; zwischen C₂- und C_s-Form wurde nicht unterschieden.

Eingegangen am 30. Januar 1979 [Z 237c]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(2): 493-04-9 / (2) Monoaddukt: 4578-96-5 / (2) Trisaddukt: 70528-27-7 / (3): 70528-28-8 / (4): 70562-07-1 / (5): 70528-29-9 / (7): 70528-30-2 / (8): 70528-31-3 / (9): 70528-32-4 / (10): 70528-33-5 / 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion: 4233-33-4 / Dibromcarben: 4371-77-1 / (1): 257-24-9.

[1] E. Vogel, H. Königshofen, J. Wassen, K. Müllen, J. F. M. Oth, Angew. Chem. 86, 777 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 732 (1974).

[2] H. J. Dauben, Jr., D. J. Bertelli, J. Am. Chem. Soc. 83, 4657, 4659 (1961).

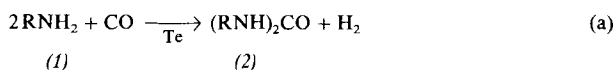
[3] R. Vaidyanathaswamy, D. Devaprabhakara, Chem. Ind. (London) 1968, 515; W. R. Moore, S. S. Hall, C. Largman, Tetrahedron Lett. 1969, 4353; L. A. Pa-

- quette, G. Zon, R. T. Taylor, J. Org. Chem. 39, 2677 (1974); L. A. Paquette, R. T. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 99, 5708 (1977).
- [4] L. A. Paquette, Synthesis 1975, 347; K. C. Bishop III, Chem. Rev. 76, 461 (1976).
- [5] E. Vogel, W. Klug, A. Breuer, Org. Synth. 54, 11 (1974).
- [6] G. L. Thompson, W. E. Heyd, L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 96, 3177 (1974).
- [7] E. Vogel, W. Grimme, S. Korte, Tetrahedron Lett. 1965, 3625.
- [8] W. R. Moore, C. R. Costin, J. Am. Chem. Soc. 93, 4910 (1971).
- [9] N. C. Baird, M. J. S. Dewar, J. Am. Chem. Soc. 89, 3966 (1967).

Tellur-katalysierte Reaktion von Aminen mit Kohlenmonoxid

Von Nobuaki Kambe, Kiyoshi Kondo, Hideo Ishii, Shinji Murai und Noboru Sonoda^[*]

Die Bildung von Harnstoffderivaten aus Aminen und Kohlenmonoxid kann am einfachsten nach Gl. (a) formuliert werden. Wir fanden jetzt, daß Reaktion (a) durch Tellur katalysiert wird. Dies ist das erste Beispiel für die Aktivierung von Kohlenmonoxid durch Tellur und zugleich für die Bildung äquimolarer Mengen an Harnstoffen und Wasserstoff:



Bisher war kein Element bekannt, das diese Reaktion katalysiert. Von den 6B-Elementen katalysiert Selen die Bildung von Harnstoffen aus Aminen und Kohlenmonoxid, jedoch nur in Gegenwart von Sauerstoff; anstelle von Wasserstoff wird Wasser erhalten^[1]. Schwefel ist als Katalysator für Reaktion (a) unwirksam^[2]. Die Katalyse der Harnstoffbildung aus Aminen und Kohlenmonoxid durch Übergangsmetallkomplexe ist bekannt^[3]; die Wasserstoffbildung und die genaue Stöchiometrie wurden jedoch kaum geprüft.

Bei der Tellur-katalysierten Reaktion (a) entstehen Harnstoffe (2) und Wasserstoff in äquimolaren Anteilen; daneben bilden sich Formamide (3) (Tabelle 1). Die Monoamine (1a)–(1d) eignen sich als Ausgangsstoffe. Ammoniak, Dialkylamine und Anilin setzten sich unter den angegebenen Bedingungen nicht um.

Tabelle 1. Tellur-katalysierte Carbonylierung von Aminen (1) zu Harnstoffen (2), Wasserstoff und Formamiden (3) [(1): 100 mmol; Te: 1 mmol; CO: 29 bar/kg; T: 140 °C; t: 10 h].

	Amine (1)	Harnstoffe (2) [mmol]	H ₂ [mmol]	Formamide (3) [mmol]
a	PhCH ₂ NH ₂	4.7	5.0	1.1
b	n-C ₄ H ₉ NH ₂	7.3	7.4	15.3
c	n-C ₈ H ₁₇ NH ₂	2.3	1.9	1.0
d	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	4.1	3.3	7.2

Arbeitsvorschrift

In einen 50-ml-Edelstahlautoklaven mit Magnetrührer werden 10.7 g (100 mmol) frisch destilliertes Benzylamin (1a) und 128 mg (1 mmol) Tellurpulver gefüllt. Der Autoklav wird mehrmals mit CO gespült und danach mit 29 bar CO/cm² beschickt. Nach 10 h Erhitzen auf 140 °C unter kräftigem Rühren wird das entstandene Gas (5.0 mmol H₂) bei

Raumtemperatur gesammelt und gaschromatographisch analysiert (Molekularsieb 5 Å, 3.3 m, 150 °C, Trägergas: N₂ (ca. 1 bar/cm₂)). Nach Einleiten von Luft zur Ausfällung des Tellurs wird die Reaktionsmischung filtriert und eingedampft. Durch Gas-Flüssig-Chromatographie und Vergleich mit authentischen Proben ließen sich 4.7 mmol Dibenzylharnstoff (2a) und 1.1 mmol N-Benzylformamid (3a) nachweisen.

Eingegangen am 29. März 1979 [Z 242]

CAS-Registry-Nummern:

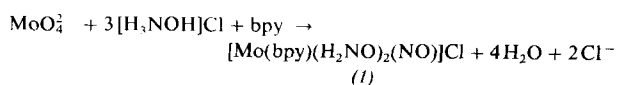
(1a): 100-46-9 / (1b): 109-73-9 / (1c): 111-26-2 / (1d): 108-91-8 / (2a): 1466-67-7 / (2b): 1792-17-2 / (2c): 2763-88-4 / (2d): 2387-23-7 / (3a): 6343-54-0 / (3b): 871-71-6 / (3c): 2591-78-8 / (3d): 766-93-8 / CO: 630-08-0 / Te: 13494-80-9.

- [1] N. Sonoda, T. Yasuhara, K. Kondo, T. Ikeda, S. Tsutsumi, J. Am. Chem. Soc. 93, 6344 (1971); K. Kondo, N. Sonoda, S. Tsutsumi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 307; K. Kondo, N. Sonoda, K. Yoshida, M. Koishi, S. Tsutsumi, Chem. Lett. 1972, 401.
- [2] R. A. Franz, F. Applegath, J. Org. Chem. 26, 3304 (1961); R. A. Franz, F. Applegath, F. V. Morriss, F. Baiocchi, ibid. 26, 3306 (1961); R. A. Franz, F. Applegath, F. V. Morriss, F. Baiocchi, C. Bolze, ibid. 26, 3309 (1961).
- [3] B. D. Dombek, R. J. Angelici, J. Organomet. Chem. 134, 203 (1977); J. Tsuji, N. Iwamoto, Chem. Commun. 1966, 380; F. Calderazzo, Inorg. Chem. 4, 293 (1965); H. Sterberg, J. Wender, R. A. Friedel, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc. 75, 3148 (1953); J. J. Byerley, G. L. Rempel, N. Takebe, Chem. Commun. 1971, 1482; D. Durand, C. Lissan, Tetrahedron Lett. 1969, 2329; T. Saegusa, S. Kobayashi, K. Hirota, Y. Ito, Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 2610 (1969).

Reaktionen von Molybdat(VI) mit Hydroxylamin und N-Methylhydroxylamin^[**]

Von Karl Wieghardt, Wolfgang Holzbach, Johannes Weiss, Bernhard Nuber und Boris Prikner^[*]

Mo^{VI}-Oxoanionen reagieren mit Hydroxylamin in alkalischer oder saurer wäßriger Lösung ohne Gasentwicklung (N₂, N₂O, NO, NH₃) zu gelben Produkten, die bisher nicht isoliert wurden^[1,2]. Ob dabei in der Lösung Mo^{VI} reduziert wird^[2] oder nur Komplexe mit H₂NOH entstehen^[1], blieb ungeklärt. Bei Zugabe von 2,2'-Bipyridyl (bpy) gelang uns jetzt die Isolierung eines gelben Salzes (1) aus einer solchen Lösung. Sein IR-Spektrum zeigt eine starke Bande bei 1615 cm⁻¹, die wir einer ν(N—O)-Schwingung zuordnen^[3].



Die Struktur des Kations von (1) wurde röntgenographisch bestimmt^[4] (Abb. 1). Das zentrale Molybdänatom hat die Koordinationszahl 7 (verzerrt pentagonal-bipyramidal); es ist umgeben von einem bpy- sowie zwei Hydroxylamido-O,N-Liganden (H₂N—O[⊖]), alle drei zweizählig, und von einem Nitrosylliganden. Es ist also ein Nitrosylkomplex des Typs {Mo—N≡O}⁺⁴ entstanden; die MoNO-Gruppe ist annähernd linear, die Mo—N5-Bindung relativ kurz^[3].

Der glatte Reaktionsablauf sowie die Stöchiometrie der Bildung von (1) deuten auf eine intramolekulare Zweielek-

[*] N. Kambe, Prof. Dr. K. Kondo [†], H. Ishii, Prof. Dr. S. Murai, Prof. Dr. N. Sonoda
Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University
Suita, Osaka 565 (Japan)

[†] Korrespondenzautor.

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt [†], Dipl.-Chem. W. Holzbach
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Callinstr. 9, D-3000 Hannover 1

Prof. Dr. J. Weiss, Dr. B. Nuber, Dipl.-Chem. B. Prikner
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[†] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.