

Abbildung 1 zeigt den Einfluß der aufeinanderfolgenden Zugabe von basischem und saurem Katalysator auf die Reaktion von 2,4,6-Triphenylpyrylium-perchlorat mit Anilin. Eine derartige Katalyse kann die präparativen Bedingungen

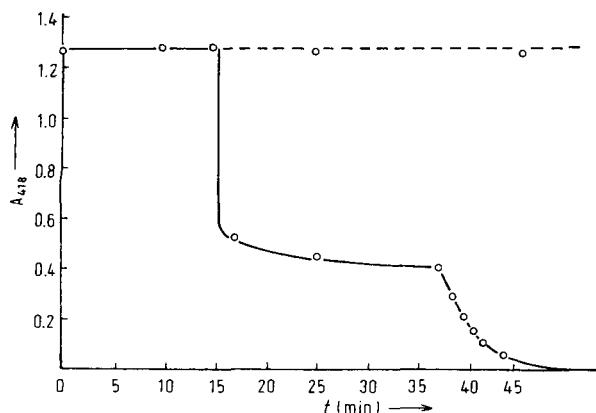


Abb. 1. Absorption einer Lösung von 2,4,6-Triphenylpyrylium-perchlorat ($6.1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) und Anilin ($12.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) in CH_2Cl_2 bei 418 nm. Nach 16 min Zusatz von Triethylamin (bis die Meßlösung $6.1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ist), nach 37 min Zusatz von Essigsäure (bis die Meßlösung $2.46 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ist). Die gestrichelte Linie zeigt die Absorption ohne Zusatz von NEt_3 , aber mit Zusatz von AcOH nach 37 min.

bei der Pyrylium/Pyridinium-Umwandlung drastisch verbessern. Pyryliumsalz, Amin und Triethylamin (Molverhältnis 1:1:1) werden 5 min in CH_2Cl_2 gerührt; dabei entsteht das vinyloge Amid. Nach Zusatz von AcOH (2 mol pro mol Pyryliumsalz) wird die Mischung 15 min stehengelassen und mit Diethylether verdünnt, um das Pyridiniumsalz zu gewinnen.

Diese Arbeitsweise führt zu den folgenden Verbesserungen:

1. Bei Aminen RCH_2NH_2 werden die Reaktionszeiten von ca. 12 h (siehe [3]) auf 20 min verringert, wobei die Ausbeute mindestens gleich bleibt ($\geq 80\%$).

2. Bei Aminen $\text{RR}'\text{CHNH}_2$ werden die Reaktionszeiten von 12–30 h (für Iodide) auf 20 min herabgesetzt. Darüber hinaus erhält man statt der Iodide [4] die besser verwendbaren Tetrafluorborate in Ausbeuten $> 73\%$ [5].

3. Die Umsetzung mit Arylaminen erforderte vorher viel schärfere Bedingungen: 80°C für Anilin [4] und *m*-Nitroanilin [6] sowie siedendes Dimethylformamid für *p*-Nitroanilin [7]. Mit scharf getrockneten Reagentien entstehen mit der oben angegebenen Arbeitsweise 1-Phenyl- sowie 1-(*m*-Nitrophenyl)- und 1-(*p*-Nitrophenyl)pyridinium-tetrafluorborat in 77, 66 bzw. 47% Ausbeute. Die beiden letzten Ausbeuten erhöhen sich durch etwas längere Reaktionszeiten (bei 20°C) auf 81 bzw. 69%.

4. Unkatalysierte Reaktionen selbst von Aminen des Typs RCH_2NH_2 mit stärker substituierten Pyryliumsalzen können sehr langsam sein: Beispielsweise ist die Reaktion von *n*-BuNH₂ mit 2-*tert*-Butyl-5,6-dihydro-4-phenylnaphtho[1,2-*b*]pyrylium-tetrafluorborat nach 7 d bei 20°C noch nicht beendet. Die katalysierte Reaktion verläuft dagegen bei 20°C in 15 min quantitativ. Amine des Typs $\text{RR}'\text{CHNH}_2$ setzen sich mit 5,6-Dihydro-2,4-diphenylnaphthopyrylium-salz in Abwesenheit von AcOH nicht um; die katalysierte Reaktion ist dagegen bei 20°C in ca. 10 min beendet.

Eingegangen am 11. Oktober 1979 [Z 426]

[1] A. R. Katritzky, R. T. C. Brownlee, G. Musumarra, Tetrahedron, im Druck.

[2] Siehe z. B. K. B. Wiberg: Physical Organic Chemistry. Wiley, New York 1964, S. 329.

[3] A. R. Katritzky, U. Gruntz, D. H. Kenny, M. C. Rezende, H. Sheikh, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1979, 430.

[4] A. R. Katritzky, N. F. Eweiss, P.-L. Nie, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1979, 433.

[5] Für alle neuen Verbindungen wurden korrekte Analysenwerte erhalten.

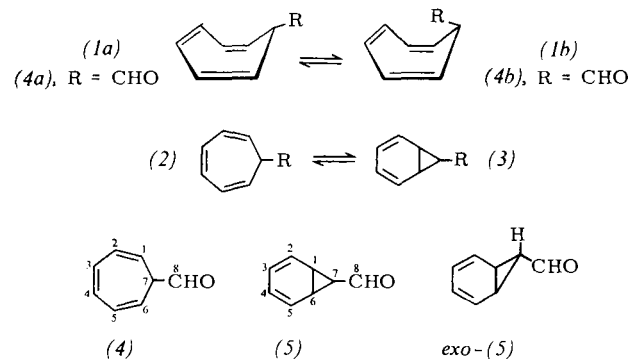
[6] A. R. Katritzky, A. Kratošiková, C. A. Ramsden, J. Lewis, Coll. Czech. Chem. Commun. 43, 2046 (1978).

[7] E. A. Zvezdina, M. P. Zhdanova, V. A. Bren', G. N. Dorofeyenko, Khim. Geterotsikl. Soedin. 1974, 1461.

Das dynamische Verhalten von 2,4,6-Cycloheptatrien-1-carbaldehyd [**]

Von Metin Balci, Hartmut Fischer und Harald Günther [1]

Als dynamische Prozesse sind bei Cycloheptatrienen Ringinversion und Valenztautomerie bekannt [1]. Während bei C-7-substituierten Derivaten für die Lage des Konformationsgleichgewichts $(1a) \rightleftharpoons (1b)$ neben möglichen elektronischen Faktoren hauptsächlich sterische Effekte eine Rolle spielen [2], wird das Cycloheptatrien \rightleftharpoons Norcaradien-Gleichgewicht $(2) \rightleftharpoons (3)$ vorwiegend von den Acceptoreigenschaften des Substituenten R gesteuert [3]. Nach MO-Rechnungen [4] sollten diese in der Reihe $\text{CN} < \text{COOH} < \text{CHO}$ zunehmen; diese Vorhersage konnte experimentell bisher für $\text{R} = \text{CN}$ und COOH bestätigt werden [5]. Den Einfluß der Aldehydgruppe haben wir jetzt durch Hochfeld-NMR-Spektroskopie (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz) am Cycloheptatrien-carbaldehyd [6] (4) geprüft. Dabei fanden wir, daß die Dynamik des Moleküls komplizierter als erwartet ist.



Bereits bei Raumtemperatur läßt die hohe Lage des H(1,6)-Signals ($\delta = 5.28$) einen beträchtlichen Gleichgewichtsanteil an 7-Norcaradien-carbaldehyd (5) vermuten. In Einklang damit kommt es beim Abkühlen der Probe zu starken Verbreiterungen der H(7)- und H(1,6)-Signale, bis man ab -100°C die Spektren von (4) und (5) beobachtet (Tabelle 1). Weitere Temperaturniedrigung führt dann zu einer – zunächst überraschenden – erneuten Linienverbreiterung im Spektrum von (4), das schließlich nach Signalaufspaltungen sowohl für H(7) als auch für H(8) zwei Signale vergleichbarer Intensität aufweist. Demnach muß im untersuchten System neben der Valenztautomerie $(4) \rightleftharpoons (5)$ auch ein Konformations-Gleichgewicht $(4a) \rightleftharpoons (4b)$ vorliegen (Abb. 1).

Die Deutung des ^1H -NMR-Spektrums wird durch die Temperaturabhängigkeit des ^{13}C -NMR-Spektrums (Tabelle 1) bestätigt. Auch hier zeigen zunächst die für die Valenztau-

[*] Dr. M. Balci, Dipl.-Chem. H. Fischer, Prof. Dr. H. Günther
Gesamthochschule Siegen, FB 8, OC II
Postfach 210209, D-5900 Siegen 21

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.

tomie besonders empfindlichen Signale von C(1, 6, 7)^[7], den stärksten Temperatureffekt. Ab -134°C dokumentiert sich die Ringinversion in der erneuten Verbreiterung des C(7)- und insbesondere des CHO-Signals, bis bei -156°C

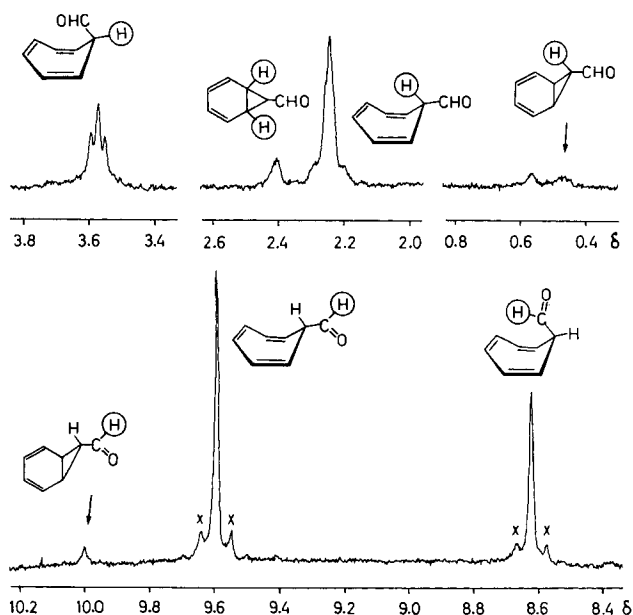


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum des Systems $(4b) \rightleftharpoons (4a) \rightleftharpoons (5)$ bei -152°C in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{Vinylchlorid}$ (1:2); Meßfrequenz 400.16 MHz, δ -Werte bez. auf TMS. Bei (x) Rotationsseitenbanden.

die Superposition der ^{13}C -Spektren von $(4a)$, $(4b)$ und (5) erreicht ist; (4) ist damit unseres Wissens das erste monosubstituierte Cycloheptatrien, bei dem neben der Valenztautomerie auch eine Ringinversion nachzuweisen ist.

Tabelle 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten [a] des Systems $(4b) \rightleftharpoons (4a) \rightleftharpoons (5)$ (δ -Werte bez. auf TMS [b]). Numerierung der Atome siehe Formeln im Text.

^1H -NMR (400.16 MHz)							
T	Verb.	H(1,6)	H(2,5)	H(3,4)	H(7)	H(8)	Solv./Konz.
[$^{\circ}\text{C}$]							
20	Mittelwert-spektrum	5.28	6.17–6.74	2.79	9.73	[c]	
–148	(5)	2.41	—	—	0.48	10.00	[d]
–148	(4a)	—	—	—	2.25 [e]	9.59	[d]
–148	(4b)	—	—	—	3.57 [f]	8.62	[d]

^{13}C -NMR (100.61 MHz)							
T	Verb.	C(1,6)	C(2,5)	C(3,4)	C(7)	C(8)	Solv./Konz.
[$^{\circ}\text{C}$]							
20	Mittelwert-spektrum	111.1	127.8	130.9	49.8	200.1	[g]
–156	(5)	—	—	—	35.5	—	[d]
–156	(4a)	119.3	127.8	129.8	50.4	200.4	[d]
–156	(4b)		126.0	131.0	49.9	199.4	[d]

[a] PFT-Hochfeldspektrometer WH 400 E der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik, Karlsruhe. [b] Die Verschiebungen sind auf die δ_{TMS} -Werte der Lösungsmittel bezogen ($^1\text{H}_2\text{Cl}_2$ 5.32, $^{13}\text{C}_2\text{Cl}_2$ 53.8). [c] CD_2Cl_2 ; 0.1 M. [d] $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{Vinylchlorid}$ (1:2); 0.3 M. [e] $J < 5$ Hz. [f] $J = 9.2$ Hz. [g] CD_2Cl_2 ; 0.3 M.

Wie die Integration des ^1H -NMR-Tiefentemperaturspektrums zeigt, liegen bei -145°C ca. 7% (5) neben den Cycloheptatrienen $(4a)$ und $(4b)$ vor. Für das Gleichgewicht $(4a) \rightleftharpoons (5)$ erhalten wir $K = 8.9$ und damit $\Delta G^{\circ}(-145^{\circ}\text{C}) = 2.3$ kJ/mol zugunsten von $(4a)$. Sieht man

von möglichen Komplikationen durch den Entropiefaktor ab^[8], so wird die oben genannte Reihenfolge für den Substituenteneinfluß damit bestätigt, denn von der Buchner-Säure (3) , $\text{R} = \text{COOH}$, fanden wir im Gleichgewicht nur 3% $[\Delta G^{\circ}(-150^{\circ}\text{C}) = 3.8$ kJ/mol zugunsten von (2) , $\text{R} = \text{COOH}]^{[5]}$, und 7-Norcaradiencarbonitril (3) , $\text{R} = \text{CN}$, konnte bisher noch nicht nachgewiesen werden. Gegenüber dem α -Proton im Cyclopropancarbaldehyd ist H(7) in (5) um 1.35 ppm abgeschirmt, so daß (5) , wie die Buchner-Säure, in der *exo*-Konfiguration vorliegen muß. Nur diese erlaubt offenbar die bisektische Anordnung der Aldehydgruppe und damit die optimale elektronische Wechselwirkung mit dem Dreiring.

Der Unterschied in der Freien Enthalpie zwischen den Konformeren $(4a)$ und $(4b)$ beträgt bei -145°C nur 0.5 kJ/mol und ist damit kleiner als beim Nitril ($\Delta G^{\circ}(-133^{\circ}\text{C}) = 1.6$ kJ/mol^[5]). Nach den ^1H -NMR-Daten überwiegt bei (4) ebenfalls die *exo*-Konfiguration $(4a)$, in der H(7) abgeschirmt und H(8) entschirmt ist. In Übereinstimmung damit zeigt das H(7)-Signal des *endo*-Konformers $(4b)$ bei $\delta = 3.57$ mit $J = 9.2$ Hz die für Cycloheptatriene typische *cis*-Kopplung $J(1,7)^{[9]}$. Über die Stabilisierung von $(1a)$ relativ zu $(1b)$ durch die Substituenten CN, COOH und CHO kann jedoch erst berichtet werden, wenn die ΔH° -Werte bekannt sind, da hier der Entropieterm eine größere Rolle spielen dürfte.

Eingegangen am 28. September 1979 [Z 420]

- [1] H. Kessler in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Bd. 5/1d. Thieme, Stuttgart 1972, S. 300ff.; G. Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 402 (1967).
- [2] H. Günther, M. Görlitz, H.-H. Hinrichs, Tetrahedron 24, 5665 (1968); W. E. Heyd, C. A. Cupas, J. Am. Chem. Soc. 91, 1559 (1969).
- [3] R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907; H. Günther, ibid. 1970, 5173.
- [4] R. Hoffmann, W.-D. Stohrer, J. Am. Chem. Soc. 93, 6941 (1971).
- [5] R. Wehner, H. Günther, J. Am. Chem. Soc. 97, 923 (1975).
- [6] R. Grigg, R. Hayes, A. Sweeney, Chem. Commun. 1971, 1248; wir numerieren die Verbindung im Text gemäß Formel (4).
- [7] H. Günther, T. Keller, Chem. Ber. 103, 3231 (1970).
- [8] Das Vorzeichen des Entropieterms für das Gleichgewicht $(2) \rightleftharpoons (3)$ sollte von der Natur des Substituenten unabhängig sein, so daß hier statt der ΔH° -Werte die ΔG° -Werte mit den MO-Energien verglichen werden können.
- [9] H. Günther, R. Wenzl, Z. Naturforsch. B 22, 389 (1967).

Carbonmonoxid/Wasser als Reduktionsmittel: Bildung von Selan aus Selen^[1]

Von Noboru Sonoda, Kiyoshi Kondo, Kiyoyuki Nagano, Nobuaki Kambe und Fumihiko Morimoto^[*]

Bemerkenswerte Anwendungsmöglichkeiten von Carbonmonoxid in der organischen und anorganischen Chemie basieren auf seiner reduzierenden Wirkung. Im Zusammenhang damit interessiert die Entwicklung von Katalysatoren, die bei tiefer Temperatur die Reaktion von CO und H_2O zu CO_2 und H_2 beschleunigen, sowie der Aufbau eines bequemen katalytischen Hydrogenierungssystems in homogener Phase, das Carbonmonoxid und Wasser verwertet^[2].

Bei unseren Untersuchungen der Selen-katalysierten Carbonylierung verschiedener Verbindungen mit Carbonmonoxid^[3] fanden wir, daß Selen von Carbonmonoxid und Was-

[*] Prof. Dr. N. Sonoda [1], Dr. K. Kondo, K. Nagano, N. Kambe, F. Morimoto
Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka University, Suita, Osaka 565 (Japan)

[*] Korrespondenzautor.