

tomie besonders empfindlichen Signale von C(1, 6, 7)<sup>[7]</sup>, den stärksten Temperatureffekt. Ab  $-134^{\circ}\text{C}$  dokumentiert sich die Ringinversion in der erneuten Verbreiterung des C(7)- und insbesondere des CHO-Signals, bis bei  $-156^{\circ}\text{C}$

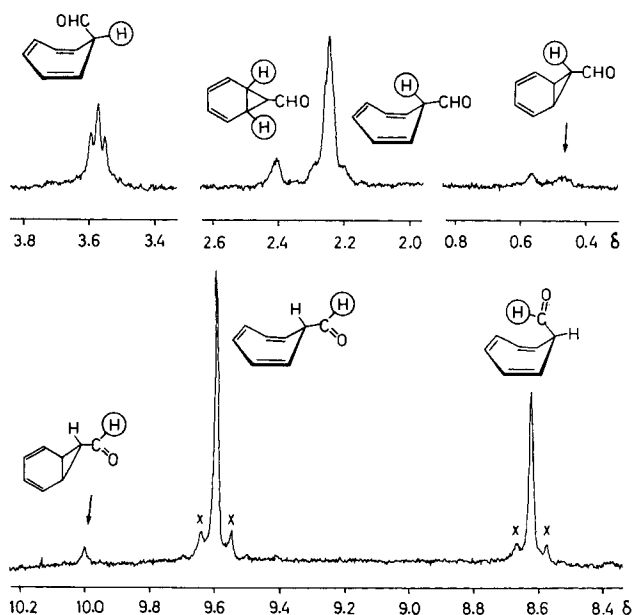


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Systems  $(4b) \rightleftharpoons (4a) \rightleftharpoons (5)$  bei  $-152^{\circ}\text{C}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{Vinylchlorid}$  (1:2); Meßfrequenz 400.16 MHz,  $\delta$ -Werte bez. auf TMS. Bei (x) Rotationsseitenbanden.

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

| $^1\text{H}$ -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]         |

| $^{13}\text{C}$ -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  $\delta_{\text{TMS}}$ -Werte der Lösungsmittel bezogen ( $^1\text{H}_2\text{Cl}_2$  5.32,  $^{13}\text{C}_2\text{Cl}_2$  53.8). [c]  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 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]  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 0.3 M.

Wie die Integration des  $^1\text{H}$ -NMR-Tiefentemperaturspektrums zeigt, liegen bei  $-145^{\circ}\text{C}$  ca. 7%  $(5)$  neben den Cycloheptatrienen  $(4a)$  und  $(4b)$  vor. Für das Gleichgewicht  $(4a) \rightleftharpoons (5)$  erhalten wir  $K = 8.9$  und damit  $\Delta G^0(-145^{\circ}\text{C}) = 2.3$  kJ/mol zugunsten von  $(4a)$ . Sieht man

von möglichen Komplikationen durch den Entropiefaktor ab<sup>[8]</sup>, 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%  $[\Delta G^0(-150^{\circ}\text{C}) = 3.8$  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  $\alpha$ -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  $-145^{\circ}\text{C}$  nur 0.5 kJ/mol und ist damit kleiner als beim Nitril ( $\Delta G^0(-133^{\circ}\text{C}) = 1.6$  kJ/mol<sup>[5]</sup>). Nach den  $^1\text{H}$ -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  $\Delta H^0$ -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  $\Delta H^0$ -Werte die  $\Delta G^0$ -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<sup>[1]</sup>

Von Noboru Sonoda, Kiyoshi Kondo, Kiyoyuki Nagano, Nobuaki Kambe und Fumihiko Morimoto<sup>[\*]</sup>

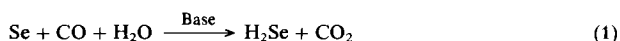
Bemerkenswerte Anwendungsmöglichkeiten von Carbonmonoxid in der organischen und anorganischen Chemie basieren auf seiner reduzierenden Wirkung. Im Zusammenhang damit interessiert die Entwicklung von Katalysatoren, die bei tiefer Temperatur die Reaktion von CO und  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  beschleunigen, sowie der Aufbau eines geeigneten katalytischen Hydrogenierungssystems in homogener Phase, das Carbonmonoxid und Wasser verwertet<sup>[2]</sup>.

Bei unseren Untersuchungen der Selen-katalysierten Carbonylierung verschiedener Verbindungen mit Carbonmonoxid<sup>[3]</sup> 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)

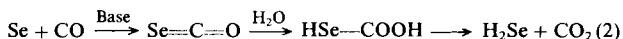
[\*] Korrespondenzautor.

ser in Gegenwart einer Base unter milden Bedingungen schnell zu Selan ( $\text{H}_2\text{Se}$ ) reduziert wird [Gl. (1)].



Die Ausbeute an  $\text{H}_2\text{Se}$  ist quantitativ. Die Reaktion, die bereits bei  $25^\circ\text{C}/1$  bar CO gelingt, wird durch Druck und erhöhte Temperatur etwas beschleunigt. Lösungsmittelfreies  $\text{H}_2\text{Se}^{[4]}$  läßt sich in Wasser als Solvens erhalten; in diesem Fall sind  $60^\circ\text{C}/5$  bar CO erforderlich. Durch Ansäuern mit Schwefelsäure freigesetztes  $\text{H}_2\text{Se}^{[5]}$  wird in einer auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlten Vorlage aufgefangen (siehe Arbeitsvorschrift).

Wir nehmen an, daß die Reaktion über Carbonylselenid<sup>[6]</sup> verläuft [Gl. (2)].



Möglicherweise läßt sich auf dieser Basis ein katalytischer Cyclus aufbauen.

#### Arbeitsvorschrift

0.400 g (5 mmol) Selen, 10 g Wasser und 1.04 ml (10 mmol) *N*-Methylpyrrolidin werden zusammen mit einem Magnetrührstab in einen 50 ml-Edelstahlautoklaven gefüllt. Der Autoklav wird mehrmals mit CO gespült und schließlich mit 5 bar CO gefüllt. Unter kräftigem Rühren wird 7 h auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion (die Reaktionsmischung wird blaßgelb und homogen) wird das entstandene Gas (4.5 mmol  $\text{CO}_2$ ) aufgefangen und analysiert. Durch vorsichtige Zugabe von 10 ml (ca. 50 mmol) gut entgaster wäßriger 10N Schwefelsäure bei  $-78^\circ\text{C}$  zur erstarrten Reaktionsmischung und anschließende Destillation bei  $-5^\circ\text{C}/10$  Torr aus dem Autoklaven in eine auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlte Vorlage erhält man  $\text{H}_2\text{Se}$  mit  $\text{CO}_2$ . Destillation bei  $-41$  bis  $-39^\circ\text{C}/760$  Torr von dieser Vorlage in eine andere ergibt reines  $\text{H}_2\text{Se}$  ( $K_p = -41.3^\circ\text{C}$ ). Die Ausbeute (82%) wurde gravimetrisch nach Oxidation von  $\text{H}_2\text{Se}$  mit Sauerstoff bei Raumtemperatur in Gegenwart von 2.02 g (20 mmol) Triethylamin in 10 ml Tetrahydrofuran bestimmt; es entstanden 0.320 g (4.1 mmol) Se und Wasser.

Eingegangen am 29. Oktober 1979 [Z 429]

[1] Ein neues System für Reduktionen mit Carbonmonoxid, 1. Mitteilung.

[2] H.-C. Kang, C. H. Mauldin, T. Cole, W. Sleiger, K. Cann, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 99, 8323 (1977); C.-H. Cheng, D. E. Hendriksen, R. Eisenberg, ibid. 99, 2791 (1977); R. M. Laine, R. G. Rinker, P. Ford, ibid. 99, 252 (1977); R. M. Laine, D. W. Thomas, L. W. Cary, S. E. Buttrill, ibid. 100, 6527 (1978); R. M. Laine, ibid. 100, 6451 (1978); C.-H. Cheng, R. Eisenberg, ibid. 100, 5968 (1978); P. C. Ford, R. G. Rinker, C. Ungermann, R. M. Laine, V. Landis, S. A. Moya, ibid. 100, 4595 (1978); K. Cann, T. Cole, W. Sleiger, R. Pettit, ibid. 100, 3969 (1978); T. Yoshida, Y. Ueda, S. Otsuka, ibid. 100, 3941 (1978); R. B. King, C. C. Frazier, R. M. Hanes, A. D. King, Jr., ibid. 100, 2925 (1978); J. W. Rathke, H. M. Feder, ibid. 100, 3623 (1978).

[3] 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, H. Sakurai, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 108 (1975); N. Sonoda, G. Yamamoto, K. Natsukawa, K. Kondo, S. Murai, Tetrahedron Lett. 1975, 1969; K. Kondo, K. Murata, N. Miyoshi, S. Murai, N. Sonoda, Synthesis 1979, 735; K. Kondo, N. Sonoda, H. Sakurai, Chem. Lett. 1974, 1429; K. Kondo, N. Sonoda, T. Tsutsumi, ibid. 1972, 373.

[4] In organischen Solventien wie Acetonitril und Tetrahydrofuran verläuft die Reaktion glatter als in Wasser.

[5] Herstellung von  $\text{H}_2\text{Se}$ : D. L. Klayman, T. S. Griffin, J. Am. Chem. Soc. 95, 197 (1973); F. Fehér in G. Brauer: Handbook of Preparative Inorganic Chemistry. Vol. 1. Academic Press, New York 1963, S. 418; H. Reinboldt in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Vol. IX. Thieme, Stuttgart 1955, S. 953.

[6] K. Kondo, S. Yokoyama, N. Miyoshi, S. Murai, N. Sonoda, Angew. Chem. 91, 760 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 691 (1979); K. Kondo, S. Yokoyama, N. Miyoshi, S. Murai, N. Sonoda, ibid. 91, 761 (1979) bzw. 18, 692 (1979).

## (+)-(2R)-5,5'-Dimethyl-2,2'-spirobi(2,3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin) – ein chiraler Spirokohlenwasserstoff mit orthogonalen Naphthalineinheiten<sup>[\*\*]</sup>

Von Horst Neudeck und Karl Schlögl<sup>[\*]</sup>

Optisch aktive 2,2'-Spirobiindane bekannter Chiralität und Enantiomerenreinheit – wie etwa (+)-(2R)-(1),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$  – sind über chirale Tricarbonylchrom-Komplexe entsprechender 1-Oxoindane zugänglich<sup>[2]</sup>. Dies ermöglichte die Synthese zahlreicher 5,5'-di- und 5,5',6-trisubstituierter 2,2'-Spirobiindane<sup>[3,4]</sup>, die vor allem zur Überprüfung eines Näherungsansatzes für Chiralitätsfunktionen herangezogen wurden<sup>[1,3]</sup>.

Wir haben nun das bisher nicht beschriebene<sup>[4a]</sup>, im Titel genannte Spirosystem (10) mit zwei zueinander orthogonalen Naphthalineinheiten synthetisiert, das u. a. wegen seiner chiratischen Eigenschaften von Interesse sein sollte (vgl. <sup>[5]</sup>).

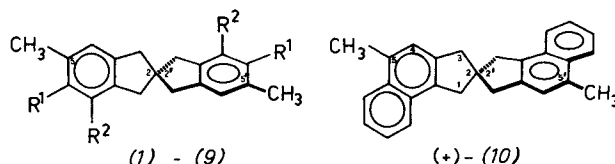


Tabelle 1. Di- und tetrasubstituierte 5,5'-Dimethyl-2,2'-spirobiindane [a].

| Verb.    | R <sup>1</sup>                           | R <sup>2</sup>        | Ausb. [%] | Fp [°C] | [α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> (in Aceton) |
|----------|--|-----------------------|-----------|---------|--|
| (2)      | $\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$    | H                     | 58        | 159–163 | —  |
| (3)      | $\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$ | H                     | 95        | 30–33   | + 8.7°                                     |
| (4)      | $(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_3$          | H                     | 98        | 72–73   | + 2.7°                                     |
| (5)      | $(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$             | H                     | 95        | 192–196 | —  |
| (6)      | $(\text{CH}_2)_3\text{CO}$               |                       | 94        | 232–235 | + 39.5°                                    |
| (7)      | $(\text{CH}_2)_4$                        |                       | 98        | 156–157 | + 15.1°                                    |
| (8)      | $(\text{CH}_2)_3\text{CHOH}$             |                       | 96        | 190–195 | —  |
| (9)      | $(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}$     |                       | 82        | 132–134 | + 45.0° [c]                                |
| (10) [b] | $\text{CH}=\text{CH}$                    | $\text{CH}=\text{CH}$ | 90        | 185–189 | + 117.9°                                   |

[a] Alle Verbindungen sind dünnschichtchromatographisch rein; ihre Strukturen sind durch <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektren gesichert. [b] <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): δ = 8.01 (m, 2H), 7.73 (m, 2H), 7.50 (m, 4H), 7.24 (s, 2H), 3.33 (s, 4H), 3.20 (s, 4H), 2.69 (s, 6H); UV (*n*-Heptan): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε): 233 (5.30), 258 (4.43), 285 (4.37), 292 (4.38), 297 (4.34), 312 (3.95), 319 (3.72), 327 (4.03); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = + 124.0 (c = 2.0 in  $\text{CHCl}_3$ ); CD (*n*-Heptan): λ [nm] (Δε): 231 (– 312), 239 (+ 558), 267 (+ 2.89), 292 (– 6.32), 311 (– 0.92), 312 (– 1.27), 321 (– 0.66), 324 (– 0.36), 328 (– 1.81). [c] In  $\text{CHCl}_3$ .

Dazu wurde optisch reines (2R)-(1) ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = + 4.6^\circ$  in Aceton)<sup>[2]</sup> mit Bernstein säureanhydrid/ $\text{AlCl}_3$  in Nitrobenzol zur Bis-oxosäure (2) acyliert (vgl. Tabelle 1). Deren Dimethylester (3) ließ sich mit  $\text{H}_2/\text{Pd}-\text{C}$  in 2-Propanol glatt zum Bis-buttersäureester (4) hydrieren. Die entsprechende Dicarbonsäure (5) konnte mit Polyphosphorsäure (5 h,  $100^\circ\text{C}$ ) zum Bis-cyclohexanon (6) cyclisiert werden. Aus (6) war durch Hydrierung ( $\text{H}_2/\text{Pd}-\text{C}$  in 2-Propanol/Benzol) der Kohlenwasserstoff (7) und durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  das Diol (8) zugänglich. (8) wurde mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol zum Bis-hexadien (9) dehydratisiert, in dem die beiden Vinylgruppen weitgehend in den beiden orthogonalen Ebenen fixiert sind. Schließlich ergab katalytische Dehydrierung von (9) ( $\text{Pd}-\text{C}$  in siedendem Dioxan unter Durchleiten von  $\text{O}_2$ ) das gewünschte Produkt (10) mit 90% Ausbeute als farblose Kristalle vom  $\text{Fp} = 185\text{--}189^\circ\text{C}$  (aus

[\*] Prof. Dr. K. Schlögl, Dr. H. Neudeck  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Währingerstraße 38, A-1090 Wien (Österreich)

[\*\*] Optisch aktive, aromatische Spirane, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt Nr. 3033). – 9. Mitteilung: [1].