

Reaktionen in überkritischem Kohlendioxid

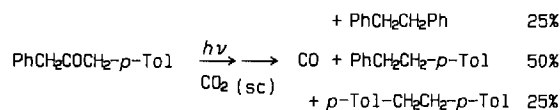
Gerd Kaupp*

Die zunehmende globale Umweltbelastung mit atmosphärischen Schadstoffen aus anthropogenen Quellen, die sich zu der von natürlichen Emissionen addiert, erfordert Einschränkungen, beispielsweise beim Verbrauch organischer Lösungsmittel. So werden Lackierungen zunehmend lösungsmittelfrei durchgeführt, und es gibt umfangreiche Bemühungen, organische Lösungsmittel in der chemischen Synthese zu vermeiden, indem man die Produkte in Kristallphotolysen^[1], Gas/Festkörper-Reaktionen^[2] und Festkörper-Festkörper-Reaktionen^[3] herzustellen versucht. Ein weiterer umweltfreundlicher Ansatz betrifft die Durchführung organischer Synthesen in überkritischem Kohlendioxid $\text{CO}_{2(\text{sc})}$. Dieses ist toxikologisch unbedenklich, billig und nicht brennbar. Es hat sich bereits in großtechnischen Extraktionsverfahren der Lebensmittelchemie (zum Beispiel Entcoffeinierung von Kaffee oder Hopfenextraktion) bewährt^[4]. Dort sorgen Druck- oder Dichteveränderungen für Löslichkeitsveränderungen, die auch für chemische Reaktionen in $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ von Nutzen sind.

Dem Vorteil der ökologischen Unbedenklichkeit, insbesondere wenn man CO_2 im Kreis führt, steht der Aufwand von Hochdruckeinrichtungen nachteilig gegenüber. Hochdruckverfahren sind in der großtechnischen Produktion leichter realisierbar als in Universitäts- und Forschungslaboratorien, die bei zunehmendem Geldmangel auch unter ständig wechselnden Sicherheitsauflagen bei unklaren Verantwortlichkeiten leiden. Dies schreckt ab, Hochdruckversuche in der universitären Lehre durchzuführen. Derartige Fehlentwicklungen zu Lasten der Umwelt gilt es abzuwehren, denn für Synthesen, die sich nicht als Festkörperreaktionen gestalten lassen, müssen häufig nicht unbedenkliche, inerte Lösungsmittel mittlerer Polarität eingesetzt werden. Deshalb sollte $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ mit den kritischen Temperatur-, Druck- und Dichtedaten $T_c = 31.06^\circ\text{C}$, $p_c = 73.83\text{ bar}$, $D_c = 0.467\text{ g mL}^{-1}$ genutzt werden^[5]. Bezüglich der Polarität [$E_T(30)$ -Wert nach Dimroth-Reichardt: $32^{[6]}$] entspricht $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ ungefähr Tetrachlorkohlenstoff. Es gibt aber Abweichungen, wenn der π^* -Solvatochromieparameter nach Kamlet-Taft ($\pi^* = -0.2$)^[7] herangezogen wird. So könnte $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ häufig gebrauchte organische Lösungsmittel ersetzen, jedoch schienen bisherige Versuche oft eher von akademischem Interesse geprägt.

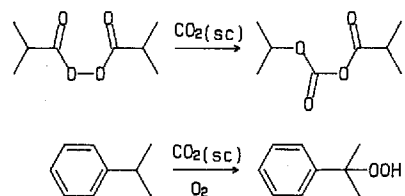
Diels-Alder-Reaktionen zeigten bei konstant gehaltener Dichte keine Diskontinuität der Reaktionsgeschwindigkeit

beim Übergang von flüssigem zu überkritischem CO_2 ^[8]. Die Geschwindigkeiten waren ungefähr gleich wie in Lösungsmitteln bei Normaldruck^[9,10]. Aus Laser-Blitzphotolysen von Benzophenon mit H-Donoren in $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ ließ sich schließen, daß die für die Reaktivität als wesentlich eingestuften lokalen Substratcluster schon in Picosekunden mit dem superfluiden Medium austauschen^[11]. Auch photochemische α -Spaltungen unsymmetrischer Benzylketone zeigten, daß es für die Radikalkombination in $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ keinen Käfigeffekt gibt^[12]: Die Produkte entstehen im statistischen Verhältnis (Schema 1).



Schema 1. Tol = Tölyl.

Die Carboxyinverson von Diacylperoxiden wurde als ionische Reaktion gedeutet. Sie verläuft in $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ in 17% Ausbeute (40°C , $d = 0.93\text{ g mL}^{-1}$), aber langsamer als in CCl_4 oder CHCl_3 ^[7] (Schema 2). Auch Radikalkettenreaktionen wie die bekannte Oxidation von Cumol zu Cumolhydroperoxid lieferten in $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ schlechtere Ausbeuten (110°C , 200–414 bar), vermutlich weil sich Kettenabbruchreaktionen durch den Metallbehälter nicht verhindern ließen^[13] (Schema 2).



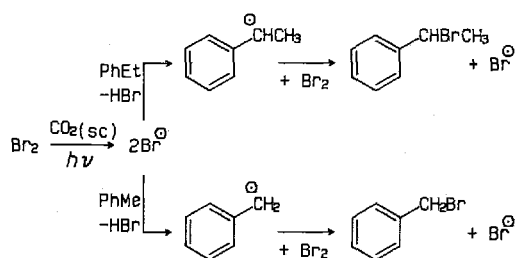
Schema 2.

Vor kurzem erschienen jedoch einige Arbeiten, die zeigen, daß radikalische Bromierungen^[14] und Polymerisationen^[15], Hydroxyformylierungen^[16], CO_2 -Hydrierungen^[17], katalytische Additionen/Cycloadditionen an CO_2 ^[18,19] und enzymatische Reaktionen^[20,21] in $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ mit besserem (oder etwa gleichwertigem^[19]) Ergebnis als die entsprechenden Reaktionen in konventionellen Lösungsmitteln verlaufen können.

Die durch ein Saphir-Fenster photochemisch eingeleitete Bromierung von Toluol mit Brom in $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ führte zu 74%

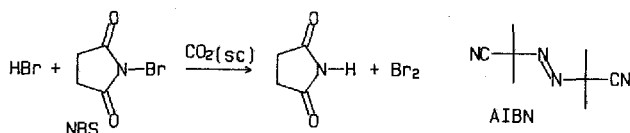
[*] Prof. Dr. G. Kaupp
FB9-Organische Chemie I der Universität
Postfach 2503, D-26111 Oldenburg
Telefax: Int. + 441/798-3409

Benzylbromid und 11% 4-Bromtoluol. Ethylbenzol lieferte 95% 1-Brom-1-phenylethan^[14] (Schema 3). Zum Beweis, daß unkomplexierte Bromatome Kettenträger sind, wurden Toluol und Ethylbenzol konkurrierend bei Drücken von 75 bis 423 bar und 40 °C photobromiert. Die Reaktivität der benzyllischen sekundären C-H-Bindung (von Ethylbenzol) war über den ganzen Druckbereich ca. 30mal höher als die der entsprechenden primären C-H-Bindung (von Toluol). Der Analogwert für die Reaktivität in CCl_4 bei 40 °C beträgt 36. Die Bromatome sind also in $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ besonders frei. Es wäre wichtig, Quantenausbeuten (Kettenlängen) bei unterschiedlichen Drücken zu messen, um mehr über die mechanistischen und reaktionstechnischen Fragen zu lernen.



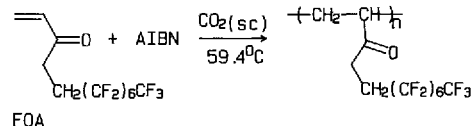
Schema 3.

In derselben Arbeit^[14] wurde die heterogene *N*-Bromsuccinimid(NBS)-Bromierung (Ziegler-Bromierung; Schema 4) von Toluol in $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ untersucht, wobei die Reaktion photochemisch mit Azobisisobutyronitril (AIBN) initiiert wurde (40 °C, 170 bar, 4 h). Sie verläuft wie in CCl_4 ohne Succinimidyl-Radikale mit gleicher Selektivität wie bei der direkten Bromierung. Hier ist die Ausbeute quantitativ im 4mmol-Maßstab; es entsteht kein 4-Bromtoluol.



Schema 4.

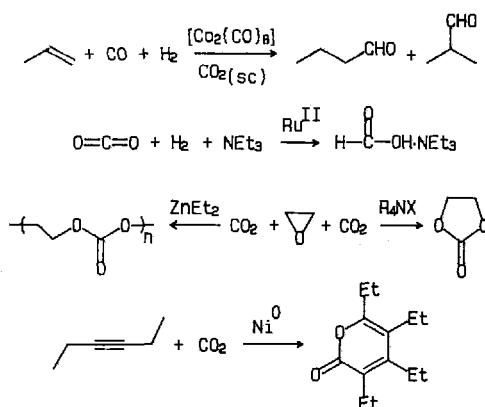
Ebenfalls AIBN-initiiert verlaufen homogene Fluoralken-Polymerisationen (und -Copolymerisationen) in $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ ^[15]. Hier ist von Vorteil, daß hochfluorierte Polymere (>250 000 g mol^{-1}) und Copolymere in $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ bei hohem Druck sehr gut löslich sind (bis zu 25 %), so daß keine Chlorfluorkohlenwasserstoffe als Lösungsmittel eingesetzt werden müssen. Aus FOA in $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ (59.4 °C, 207 bar, 48 h, kein Trommsdorff-Effekt^[15]) erhält man das durch Entspannen der homogenen Lösung fällbare, in Schema 5 dargestellte Homopolymer (270 000 g mol^{-1}) in 65% Ausbeute. Allerdings sollte ein Aufarbeitungsverfahren entwickelt werden, das nicht die Vorteile der Nutzung von $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ durch Auflösen des Rohprodukts in 1,1,2-Trifluortrichlorethan wieder zunichte macht. Statistische Copolymere von FOA sind gleichfalls erstaunlich gut in $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ löslich. Die kinetischen Parameter der thermischen AIBN-Zersetzung in $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ wurden genau bestimmt und 1,1-Difluorethy-



Schema 5.

len entsprechend telomerisiert^[13]. Die Grundlagen für Anwendungen sind erarbeitet.

Bei Radikalreaktionen ist $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ ein inertes Lösungsmittel. Dies gilt auch bei den Cobalt-katalysierten Hydroformylierungen von Propen und anderen Alkenen zu den entsprechenden Aldehyden^[16], die davon profitieren, daß gute Mischbarkeit in $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ gegeben ist (Schema 6). Da die Reaktionsmischung eine geringe Viskosität aufweist, resultieren scharfe ^{59}Co -NMR-Resonanzsignale (Quadrupolkern), so daß die katalytisch wirksamen Spezies durch Hochdruck-NMR-Spektroskopie aufgeklärt werden können. Die Hydrierung von Doppelbindungen ist hier keine Konkurrenzreaktion. Es gibt aber Ru^{II} -Katalysatoren, die den C_1 -Baustein CO_2 homogen zu Ameisensäure hydrieren, wenn diese Reaktion an eine Salzbildung gekoppelt wird. Von den zahlreichen Varianten verläuft die in $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ (50 °C, 86 bar H_2 , 207 bar CO_2 , gelöstes NEt_3) mit der größten Geschwindigkeit von 1400 mol Ameisensäure pro mol Katalysator pro Stunde. Diese Turnover-Frequenz (TOF) sinkt auf 1.3 h^{-1} bei gleicher Zusammensetzung, wenn flüssiges CO_2 eingesetzt wird (bei 15 °C). Auch alle anderen Hochdruckvarianten in flüssigen Lösungsmitteln geben hier viel niedrigere TOF-Werte^[17]. Dies zeigt, daß in $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ sich die hohe Löslichkeit von H_2 und der gute Massentransport günstig auswirken. Auch die altbekannten und besonders gut untersuchten Copolymerisationen von CO_2 mit Oxiranen und deren Cycloaddition zu cyclischen Carbonaten, wie Ethylencarbonat (Schema 6), gelangen in überkri-

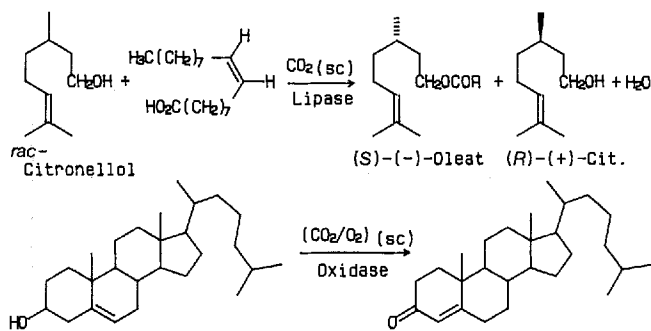


Schema 6.

tischen Mischungen^[18]. Es zeigte sich jedoch, daß die technische Produktion von Ethylencarbonat (entsprechend Propylencarbonat) nahezu stöchiometrisch in flüssiger (Produkt-)Phase (190–200 °C, Gesamtdruck 80 bar) bei Kapazitäten von 4000 t pro Jahr und Anlage offenbar wirtschaftlicher verlaufen^[22]. Bei substituierten oder polycyclischen Oxiranen werden meist Lösungsmittel zugesetzt und abhängig vom Katalysator 1 bis 40 bar CO_2 aufgepreßt^[18]. Es ist zu prüfen, ob in $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ auch

homologe cyclische Ether (Oxetane, Tetrahydrofurane usw.) an CO_2 cycloaddieren. Eine $[2 + 2 + 2]$ -Cycloaddition von zwei mol Hex-3-in mit einem mol CO_2 zu Tetraethylpyranon lieferte bei Zugabe von Benzol mit dem Katalysator $[\{\text{Ni}(\text{cod})_2\}\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2]$ (25°C , 50 bar, 20 h auf 120°C) eine Ausbeute von 57%^[23] (Schema 6). Der Versuch, dies mit dem gleichen Katalysator in $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ zu verbessern, schlug vorläufig fehl (102°C , 93 g CO_2 in 200 mL, 69 h, 35%)^[19]. Man scheint sich jedoch trotz mehrfach reproduzierter Ausbeute um eine Verbesserung zu bemühen^[19].

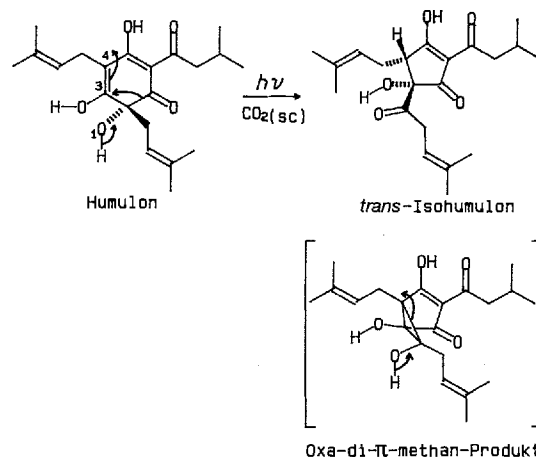
Enzymatische Veresterungen (immobilisierte Lipase MY) von *rac*-Citronellol mit Ölsäure in $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ nahe beim kritischen Punkt führten stereoselektiv zu 1.2–5.8% Citronelloleat^[20] (Schema 7). Nur bei der kritischen Temperatur (31°C , 84 bar)



Schema 7.

wurde das (*S*)-(–)-Citronelloleat mit 99% optischer Reinheit gebildet. Schon eine geringe Temperaturerhöhung (um $4\text{--}9^\circ\text{C}$) setzte die optische Reinheit drastisch herab; die Erhöhung des Drucks (bis 190 bar) bewirkte dasselbe. Dieser Befund wurde mit der Bildung von Clustern nahe beim kritischen Punkt gedeutet, wo sich Druck- und Temperaturänderungen besonders stark auswirken. In mit Wasser gesättigtem Cyclohexan fand keine Veresterung statt. Gute Ausbeuten (ca. 75% bei nur 13 s Verweilzeit) wurden bei der enzymatischen (immobilisierte Cholesterin-Oxidase aus *G. chrysocreas*) Oxidation von Cholesterin in überkritischem CO_2/O_2 (9:1) berichtet^[21] (Schema 7). Lösungsfördernde und mehr noch die Aggregatbildung fördernde Cosolventien wie *tert*-Butylalkohol erhöhten die Reaktionsgeschwindigkeiten (hier 4fach). Weitere Beispiele für Biokatalysen in $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ sind in Lit.^[24] zusammengestellt.

Von den jüngeren Arbeiten offenbar unbemerkt entwickelte sich die Photolyse von Hopfenextrakt in $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ zu industrieller Reife^[25]. Der $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ -Extrakt enthält die sogenannten α -Säuren (vinylloge Carbonsäuren), beispielsweise Humulon, als wenig stabile primäre Bitterstoffe. Diese werden in α -Isosäuren wie *trans*-Isohumulon isomerisiert (Schema 8), die als stabile besserlösliche Bitterstoffe dem Bier seinen charakteristischen Geschmack verleihen. Beim herkömmlichen Bierbrauen wird diese Umwandlung verlustreich durch Kochen des Hopfens in der Würze erreicht. Effizienter ist der Zusatz der Hopfeninhaltsstoffe zum kalten fertigen Bier, allerdings muß die Isomerisierung der luftempfindlichen α -Säuren dann zuvor photochemisch im $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ -Extrakt ausgeführt werden. Die Quantenausbeute beträgt $\phi = 0.03$. Der Mechanismus dieser $[1,2,3,4]$ -Umlagerung^[26], die formal als H-Wanderung von der OH-Gruppe an



Schema 8.

das Ende einer Viererkette unter Acylwanderung von der Position 2 nach 3 innerhalb der Kette betrachtet werden kann, ist unbekannt. Nach dem derzeit gültigen Kanon in der Photochemie wurde eine Oxa-di- π -methan-Umlagerung mit nachfolgender $[1,3]$ -H-Wanderung und Ringöffnung formuliert^[25]. Wie es heißt, sollen nach diesem Verfahren die Hopfeninhaltsstoffe geschmacklich besonders geschont werden.

Der derzeitige Kenntnisstand zeigt die Vielseitigkeit von $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ als Reaktionsmedium und gibt Anlaß zur Hoffnung, daß in Zukunft mehr Reaktionen im ökologisch unbedenklichen (Kreisführung) $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ unter Verzicht auf organische Lösungsmittel durchgeführt werden. Die theoretischen und mechanistischen Grundlagen sind weitgehend erarbeitet und auch das anlagentechnische Wissen ist wegen der verbreiteten Extraktionsverfahren mit $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ vorhanden. Damit sollte industriellen Nutzungen eigentlich nichts mehr im Wege stehen. Hoffentlich nehmen sich auch Praktikumsbücher bald der „ungewöhnlichen Reaktionsmedien“ für die Lehre an.

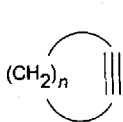
- [1] V. Ramamurthy, *Tetrahedron* **1986**, 42, 5753; G. Kaupp, *Adv. Photochem.* **1994**, 19, im Druck; G. Kaupp in *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* (Hrsg.: W. Horspool), CRC, Cleveland, OH, **1994**, im Druck.
- [2] G. Kaupp, D. Matthies, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 2387; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, 161, 119; G. Kaupp, D. Lübken, O. Sauerland, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, 53, 109; G. Kaupp, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, 211, 1; G. Kaupp, J. Schmeyer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1656; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1587, zit. Lit.
- [3] F. Toda, K. Kiyoshige, M. Yagi, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 320; Übersicht: F. Toda in *Reactivity in Molecular Crystals* (Hrsg.: Y. Ohashi), VCH/Kodansha, Weinheim/Tokyo, **1993**, S. 177.
- [4] R. Eggers, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 751; K. Zosel, *ibid.* **1978**, 90, 748 bzw. **1978**, 17, 702; P. Hubert, O. G. Vitthum, *ibid.* **1978**, 90, 756 bzw. **1978**, 17, 710; E. Stahl, W. Schilz, E. Schütz, E. Willing, *ibid.* **1978**, 90, 778 bzw. **1978**, 17, 731; K. Zosel (Studiengesellschaft Kohle), US-A 4260639, **1981**; A. B. Caragay, *Perfum. Flavor.* **1981**, 6, 43; H. Brogle, *Chem. Ind. (London)* **1982**, 385; R. Vollbrecht, *ibid.* **1982**, 397; flüssig: D. S. Gardner, *ibid.* **1982**, 402.
- [5] Nur zwischen dem Tripelpunkt bei $-57^\circ\text{C}/5.2$ bar und dem kritischen Punkt läßt sich CO_2 durch Kompression entsprechend der Dampfdruckkurve verflüssigen. Oberhalb T_c und p_c befindet sich der überkritische Zustandsbereich.
- [6] Y. Ikushima, N. Saito, M. Arai, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 2293; Y. Ikushima, N. Saito, M. Arai, K. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 2224; J. A. Hyatt, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 5097.
- [7] M. E. Sigman, J. T. Barbas, J. E. Leffler, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 1754.
- [8] Beispielsweise: Umsetzung von 1.5 g Cyclopentadien mit 0.5 g *p*-Benzochinon in 20 g CO_2 ; $25\text{--}40^\circ\text{C}$, 60–240 bar, $k^1 = 0.597 \times 10^{-3}$ bis $1.147 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.
- [9] N. S. Isaacs, N. Keating, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 876.
- [10] M. E. Paulaitis, G. C. Alexander, *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 61.
- [11] C. D. Roberts, J. E. Chateaufneuf, J. F. Brennecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8455.

- [12] K. E. O'Shea, J. R. Combes, M. A. Fox, K. P. Johnston, *Photochem. Photobiol.* **1991**, *54*, 571; C. B. Roberts, J. Zhang, J. F. Brennecke, J. E. Chateauf, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5618; hochaufgelöste Referenzspektren siehe G. Kaupp, E. Teufel, H. Hopf, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 215.
- [13] G. J. Suppes, R. N. Occhiogrosso, M. A. McHugh, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, *28*, 1152.
- [14] J. M. Tanko, J. F. Blackert, *Science* **1994**, *263*, 203.
- [15] J. R. Combes, Z. Guan, J. M. DeSimone, *Macromolecules* **1994**, *27*, 865; Z. Guan, J. R. Combes, Y. Z. Menceloglu, J. M. DeSimone, *ibid.* **1993**, *26*, 2663; J. M. DeSimone, Z. Guan, C. S. Elsbernd, *Science* **1992**, *257*, 945.
- [16] J. W. Rathke, R. J. Klingler, T. R. Krause, *Organometallics* **1991**, *10*, 1350.
- [17] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature* **1994**, *368*, 231.
- [18] U. Petersen, *Methoden Org. Chem. (Houben Weyl)* 4th. ed. 1952–, Bd. E4, **1983**, S. 95.
- [19] M. T. Reetz, W. Könen, T. Strack, *Chimia* **1993**, *47*, 493.
- [20] Y. Ikushima, N. Saito, T. Yokoyama, K. Hatakedo, S. Ito, M. Arai, H. M. Blanch, *Chem. Lett.* **1993**, 109.
- [21] T. W. Randolph, D. S. Clark, H. W. Blanch, J. M. Prausnitz, *Science* **1988**, *239*, 387.
- [22] G. Hechler, *Chem. Ing. Tech.* **1971**, *43*, 903.
- [23] Y. Inoue, Y. Itoh, H. Kazama, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 3329.
- [24] O. Aaltonen, M. Rantakylä, *CHEMTECH* **1991**, 240.
- [25] J. C. Andre, A. Said, M. L. Viriot (Centre National de la Recherche Scientifique), FR-A 12 590 589, **1987**; *J. Photochem. Photobiol. A* **1988**, *42*, 383; M. L. Viriot, J. C. Andre, M. Niclaude, D. Bazard, R. Flayoux, M. Moll, *J. Inst. Brew.* **1987**, *86*, 21; *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **1980**, *38*, 61; J. C. Andre, M. L. Viriot, J. Villiermaux, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 907.
- [26] G. Kaupp, *Top. Curr. Chem.* **1988**, *146*, 57.

Dreifachbindungen in kleinen Ringen: Vorstoß zu den Grenzen der chemischen Bindung

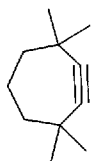
Wolfram Sander*

Seit den Pionierarbeiten von Wittig et al.^[1] zum Nachweis gespannter Cycloalkine üben Moleküle mit Dreifachbindungen, die stark von der Linearität abweichen, eine große Faszination aus. Die Grenze der Stabilität der carbocyclischen Stammverbindungen unter „normalen“ Laborbedingungen ist mit Cyclooctin **1** erreicht. Hier beträgt die Abweichung von der Linearität schon 21.5°^[2], was sich in der gesteigerten Reaktivität von **1** bemerkbar macht. Cycloheptin **2**, mit einer Abwinkelung von 30–35° hat bei –76°C nur noch eine Halbwertszeit von einer Stunde.

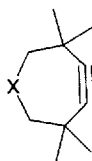


- 1 $n = 6$
- 2 $n = 5$
- 3 $n = 4$
- 4 $n = 3$
- 5 $n = 2$
- 6 $n = 1$

Um kleinere Cycloalkine zu stabilisieren, müssen entweder Substituenten in α -Stellung zur Dreifachbindung eingebaut werden, die die Dimerisierung unterdrücken, oder Heteroatome X (Si, S) mit langen C-X- oder X-X-Bindungen in den Ring eingebaut werden, die die Ringspannung vermindern. In den siebziger Jahren konnten Krebs et al. auf diesem Weg eine Reihe von Derivaten von Cycloheptin **2** synthetisieren und spektroskopisch und chemisch charakterisieren^[2]. Das Tetramethylcycloheptin **2a** ist bei Raumtemperatur isolierbar, und das Thiacycloheptin **2b** und das Silacycloheptin **2c** sind noch stabiler.



2a



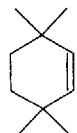
2b X = S
2c X = Si

Carbocyclische Derivate von Cyclohexin **3** sind erheblich reaktiver als **2** und können daher nur noch bei tiefen Temperaturen mit Hilfe der Matrixisolationstechnik stabilisiert werden. Wentrup et al.^[3] berichteten über die Matrixisolation der Stammverbindung Cyclohexin **3**, die aber nur anhand eines Bandenpaares bei 2105 und 2090 cm⁻¹ charakterisiert werden konnte. Die enorme

Reaktivität von **3** zeigt die Untersuchung des Tetramethylcyclohexins **3a**^[4], das bereits unterhalb der Temperatur von flüssigem Stickstoff dimerisiert. Der erste Schritt der Dimerisierung ist eine H-Abstraktion aus einer der Methylgruppen, was den starken diradikalischen Charakter von **3a** zeigt. α -Methylgruppen genügen also nicht mehr, um Cyclohexin zu stabilisieren. Photochemisch läßt sich **3a** zum entsprechenden Cyclopropenon carbonylieren^[4], im Gegensatz zu Cycloalkinen mit einer größeren Zahl von Ringgliedern; diese cyclischen Verbindungen werden durch Bestrahlung aus Cyclopropenonen gebildet^[5].

Das Derivat des Cyclohexins, das am gründlichsten untersucht wurde, ist das *o*-Didehydrobenzol **3b**. In den siebziger Jahren berichteten Chapman et al.^[6] über die Matrixisolation von **3b**. Die Frage nach der Lage der C \equiv C-Streckschwingung, die Aussagen über die Stärke der Dreifachbindung ermöglichen sollte, war lange Zeit umstritten und wurde erst 1992 von Radziszewski et al.^[7] gelöst.

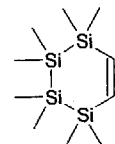
Vor kurzem konnten Ando et al.^[8] das erste sechsgliedrige cyclische Alkin bei Raumtemperatur isolieren. Das Tetrasilacyclohexin **3c** hat in Decan bei 174°C eine Halbwertszeit von immerhin 8 h! Dieses Cycloalkin wird sowohl durch sterische Abschirmung, als auch durch die langen C-Si- und Si-Si-Bindungen stabilisiert.



3a



3b



3c

Das bisher einzige eindeutig spektroskopisch charakterisierte Derivat von Cyclopentin ist das Acenaphthin **4a**, das von Chapman et al.^[9] in mehreren Schritten durch Bestrahlung eines Diazoketons erhalten wurde. Cyclopentin **4** ließ sich auf diesem

[*] Prof. Dr. W. Sander
Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität
D-44780 Bochum
Telefax: Int. + 234/709-4353