

Reaktionen mit Carbenen und Iminen als Zwischenstufen

Zur photochemischen und thermischen Umwandlung organischer Stickstoff-Verbindungen

Von Dr. W. KIRMSE *)

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

Die Stickstoff-Abspaltung aus organischen Molekülen kann zu reaktionsfähigen, ungeladenen Zwischenstufen mit Elektronensextett führen, zu Derivaten des Methylens CH_2 oder des Imins NH . Andere Bildungsweisen dieser Zwischenstufen werden zum Vergleich herangezogen. Ihre Reaktionen in Abhängigkeit von Struktur und Entstehung werden besprochen, wobei präparativ verwertbare Umsetzungen im Vordergrund stehen.

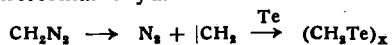
Einleitung

Aus zahlreichen organischen Stickstoff-Verbindungen läßt sich durch Wärme oder Licht N_2 abspalten, z. B. aus Azoverbindungen, Diazoverbindungen, Aziden und verschiedenen Heterocyclen. Der molekulare Stickstoff ist ein energiearmes Spaltstück, das Auftreten des organischen Molekülteils in energiereicher Form ist daher begünstigt. So werden aliphatische Azoverbindungen thermisch¹⁾ und photochemisch²⁾ in N_2 und Alkylradikale zerlegt. Pyrazoline gehen unter N_2 -Abgabe in Cyclopropan-Derivate über³⁾. Die vorliegende Zusammenfassung behandelt solche Reaktionen, die zu reaktionsfähigen, ungeladenen Zwischenstufen mit Elektronensextett führen, d. h. zu Derivaten des Methylens CH_2 („Carbene“) oder des Imins NH . Ihre Chemie hat sich in den letzten Jahren rasch entwickelt und ist sowohl theoretisch als auch präparativ interessant.

Carbene als Zwischenstufen

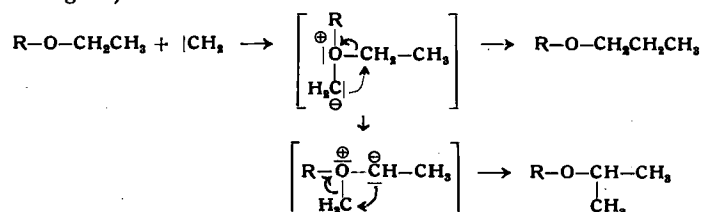
1. Carbene aus aliphatischen Diazoverbindungen

Der Beweis für das Auftreten von Methylen bei der Pyrolyse⁴⁾ und Photolyse⁵⁾ von Diazomethan in der Gasphase wurde nach der Panethschen Spiegeltechnik erbracht. Te-, Se-, Sb- und As-Spiegel wurden aufgelöst, nicht aber Zn-, Cd-, Pb-, Ti- und Bi-Spiegel; hierin unterscheidet sich Methylen deutlich von Methyl-Radikalen. Mit Te entstand Telluroformaldehyd.

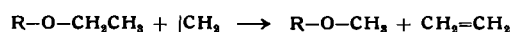


Die Photolyse von Diazomethan in Lösung untersuchte zuerst H. Meerwein⁶⁾. Aus Diäthyläther und Diazomethan erhielt er Äthyl-n-propyläther und Äthyl-isopropyläther. Als Reaktionsmechanismus wurde eine Anlagerung des

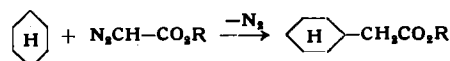
Methylens an das einsame Elektronenpaar des Äthersauerstoffs mit nachfolgender Ylid-Umlagerung vorgeschlagen⁷⁾:



Diese Vorstellung wurde neuerdings widerlegt durch Versuche mit $^{14}\text{CH}_2\text{N}_2$ ⁸⁾ und durch Umsetzungen am Tetrahydrofuran⁹⁾, bei dem nach dem Ylid-Mechanismus Ring-erweiterung eintreten sollte. Statt dessen handelt es sich um direkte C-Alkylierungen; die α - und β -Substitutionsprodukte entstehen im Verhältnis 1,2:1⁹⁾. Neben der Alkylierung tritt eine Ätherspaltung auf⁸⁾:



Auch Kohlenwasserstoffe können durch Diazomethan im Licht alkyliert werden. Die ersten Versuche in flüssiger Phase sprachen für eine statistische Verteilung der eingeführten Methylgruppen¹⁰⁾. Neuere Versuche in der Gasphase ergaben geringe Unterschiede zwischen der Substituierbarkeit primärer, sekundärer und tertiärer H-Atome¹¹⁾. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten ist 1:1,2:1,5 (also wesentlich kleiner als bei Radikalreaktionen, z. B. der Chlorierung¹²⁾). Während mit Diazomethan keine thermischen Versuche bekannt sind, gab die Photolyse und Pyrolyse von Diazoessigester in Cyclohexan sehr ähnliche Resultate¹³⁾.



*) In dieser Zusammenfassung enthaltene eigene Arbeiten wurden als Habilitationsschrift der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Johannes Gutenberg-Universität Mainz im Dezember 1958 vorgelegt. Prof. L. Horner und Prof. W. Kern bin ich für die Förderung dieser Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

¹⁾ J. Thiele, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2575 [1909].

²⁾ M. Burton u. Th. W. Davis, J. Amer. chem. Soc. 59, 1038, 1989 [1937].

³⁾ K. v. Auwers u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 470, 284 [1929]; 496, 27, 252 [1932].

⁴⁾ F. O. Rice u. A. L. Glasebrook, J. Amer. chem. Soc. 56, 2381 [1934].

⁵⁾ T. G. Pearson, R. H. Purcell u. G. S. Saigh, J. chem. Soc. [London] 1938, 409.

⁶⁾ H. Meerwein, H. Rathjen u. H. Werner, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1610 [1942].

⁷⁾ R. Huisgen, diese Ztschr. 67, 459 [1955].

⁸⁾ V. Franzen u. L. Fikentscher, Liebigs Ann. Chem. 617, 1 [1958].

⁹⁾ W. v. E. Doering, L. H. Knox u. M. Jones, J. org. Chemistry 24, 136 [1959].

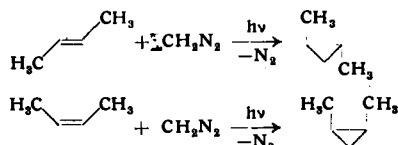
¹⁰⁾ W. v. E. Doering, R. G. Buttery, R. G. Laughlin u. N. Chaudhuri, J. Amer. chem. Soc. 78, 3224 [1956].

¹¹⁾ H. M. Frey, ebenda 80, 5005 [1958].

¹²⁾ F. Asinger: Chemie und Technologie der Paraffin-Kohlenwasserstoffe, Akademie-Verlag, Berlin 1956, S. 611.

¹³⁾ W. v. E. Doering u. L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. 78, 4947 [1956].

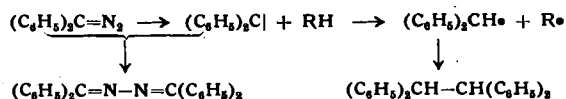
Bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen konkurriert mit der Alkylierung die Addition des Methylens an die Doppelbindung zu Cyclopropan-Derivaten. Es erfolgt stets cis-Addition: aus trans-2-Buten entsteht trans-1.2-Dimethylcyclopropan, aus cis-2-Buten cis-1.2-Dimethylcyclopropan¹⁴).



Bei den Butenen bilden sich Cyclopropan und alkylierte Olefine in etwa gleichen Mengen. Frühere Befunde, wonach aus cis-2-Buten ausschließlich cis-1.2-Dimethylcyclopropan entstehen sollte¹⁴⁾, konnten nicht bestätigt werden¹¹⁾. Bei Aromaten ist die Addition stärker begünstigt: aus Benzol erhält man Cycloheptatrien \rightleftharpoons Norcaradien und Toluol im Verhältnis 3,5:1¹⁵⁾. Die entsprechende Reaktion mit Diazoessigester (thermisch) ist als *Buchner-Reaktion* lange bekannt¹⁶⁾. Die photochemische Ausführung liefert bessere Ausbeuten¹⁷⁾.

Eine Dimerisierung von Carbenen zu Äthen-Derivaten $2 \text{R}_2\text{C} \rightarrow \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ scheint in Lösung selten stattzufinden. Äthene entstehen leicht aus Diazverbindungen an katalytisch wirkenden Oberflächen (Kupferpulver u. a.)¹⁸, doch ist es fraglich, ob hierbei überhaupt Carbene auftreten.

Bei zunehmender Konjugation ändert sich das Verhalten der Carbene beträchtlich. Carbäthoxy-carben aus Diazoessigester zeigt eine etwas höhere Selektivität als Methylen¹⁸⁾, gibt aber qualitativ die gleichen Reaktionen. Ebenso kann man mit Diazo-cyclopentadien im Licht C-Alkylierungen ausführen¹⁹⁾, Alkyl-cyclopentadiene entstehen in guter Ausbeute. Dagegen vermag Diphenyl-carben aus Diphenyl-diazomethan Kohlenwasserstoffe im allgemeinen nicht zu alkylieren (Ausnahmen: Diphenylmethan, Fluoren)¹⁹⁾. Statt dessen bilden sich Diphenyl-methyl-Radikale, die zu Tetraphenyläthan dimerisieren, und Benzophenon-azin. Die Mengenverhältnisse hängen von der Energie der C-H-Bindungen des Lösungsmittels ab.



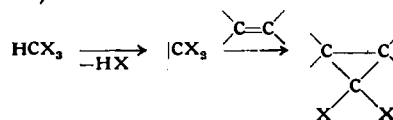
OH-Gruppen und NH-Gruppen werden auch von Diphenylcarben alkylert. Diazofluoren nimmt eine Zwischenstellung ein: bei der Belichtung in Kohlenwasserstoffen zeigt es Dimerisierung und Substitution nebeneinander¹⁸⁾.

2. Andere Bildungsweisen von Carbenen

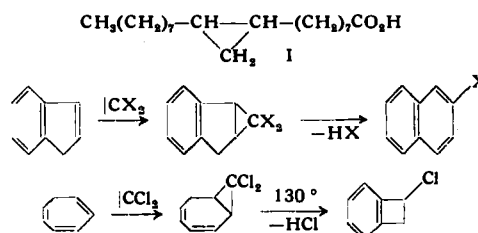
Keten zerfällt bei Belichtung und Pyrolyse in Methylen und CO. Das so gebildete Methylen entfaltet bei der Reaktion mit Kohlenwasserstoffen eine größere Selektivität als CH_2 aus Diazomethan^{20, 21)}. Zur Erklärung wird angenommen, daß Methylen aus Diazomethan energiereicher ist als Methylen aus der Ketenspalzung.

Dihalogen-carbene entstehen durch Einwirkung von Basen (z. B. K-tert.-Butylat) auf Trihalogen-methane. Sie wurden durch reaktionskinetische Untersuchungen nach-

gewiesen²²⁾ und durch Anlagerung an Doppelbindungen abgefangen²³⁾.

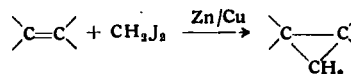


Diese Reaktion besitzt zur Darstellung von Cyclopropan-derivaten präparative Bedeutung, da das Halogen ohne Schädigung des Dreirings reaktiv entfernt werden kann, vgl. z. B. die Synthese der Dihydro-sterculinsäure (I)²⁴). Vom Inden gelangt man zu 2-Halogen-naphthalinen²⁵), vom Cycloheptatrien zu Benzo-cyclobuten-Derivaten²⁶).



Zur Reaktion mit CH-Bindungen sind Dihalogencarbene nicht befähigt. Die Reaktionsfähigkeit von Olefinen gegenüber Dihalogencarbenen geht der Reaktionsfähigkeit gegenüber Persäuren parallel^{27, 28}). Man hat diese Carbene daher als elektrophile Agentien anzusehen, deren Verhalten durch ihre Elektronenlücke bestimmt wird.

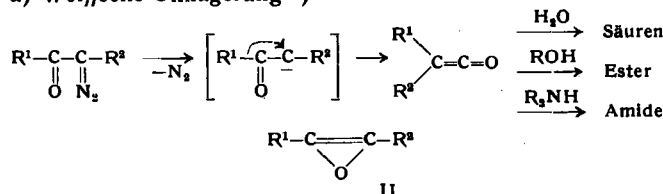
Kürzlich wurde über eine Synthese von Cyclopropan-Derivaten durch Umsetzung von Methylenjodid mit Zn/Cu in Gegenwart von Olefinen berichtet²⁰). Ob hierbei Carbene auftreten, ist noch unklar.



3. Ketocarbene aus Diazoketonen

Von den bisher besprochenen „starrten“ Carbenen unterscheiden sich die Ketocarbene darin, daß sie sich ohne Beteiligung fremder Reaktionspartner durch Umlagerung stabilisieren können.

a) *Wolffsche Umlagerung*⁸⁰⁾



Das Auftreten eines symmetrischen Zwischenproduktes (Acetylenoxyd, II) an Stelle des Ketocarbens konnte durch Isotopenversuche ausgeschlossen werden³¹).

Thermisch verläuft die Umlagerung nur dann glatt, wenn sie durch Basen und/oder Silbersalze katalysiert wird. Zur Kettenverlängerung von Carbonsäuren besitzt sie präparative Bedeutung (*Arndt-Eistert-Reaktion*). Größere Variationsbreite zeigt die photochemisch ausgelöste *Wolffsche Umlagerung*²²). Sie ist oft auch dort erfolgreich, wo die thermische und katalytische Arbeitsweise versagt, z. B.

¹⁴⁾ W. v. E. Doering u. P. LaFlamme, ebenda 78, 5447 [1956].

¹⁵⁾ R. M. Lemmon u. W. Strohmeier, J. Amer. chem. Soc. 81, 106 [1959]; vgl. auch H. Meerwein u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 604, 151 [1957].

¹⁶⁾ E. Buchner, Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 632 [1897]; 31, 2247 [1898]; 33, 684 [1900]; 34, 982 [1901].

¹⁸⁾ L. Ernest u. Mitarb., Chem. Listy 52, 348 [1958].

¹⁹⁾ W. Kirmse, L. Horner u. H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 614, 19 [1958].

²⁰⁾ J. H. Knox u. A. F. Trotman-Dickenson, Chem. and Ind. 1957, 731, 1039.

²¹⁾ H. M. Frey u. G. B. Kistiakowsky, J. Amer. chem. Soc. 79, 6373 [1957].

²²⁾ *J. Hine* u. *B. P. Langford*, ebenda 79, 5497 [1957].

28) W. v. E. Doering u. A. K. Hoffmann, ebenda 76, 6162 [1954].

24) K. Hofmann, S. F. Orochena u. C. W. Yoko, ebenda 79, 3608 [1957].

²⁵ W. E. Parham u. R. R. Twelves, J. org. Chemistry 22, 730 [1957].
²⁶ A. P. ter Borg u. A. F. Bickel, Proc. Chem. Soc. [London] 1958.

²⁶⁾ A. P. ter Borg u. A. F. Bickel, Proc. Chem. Soc. [London] 1958, 283.

²⁷ P. S. Skell u. A. Y. Garner, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 5430 [1956].

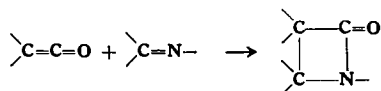
28) W. v. E. Doering u. W. A. Henderson, ebenda 80, 5274 [1958].
29) H. F. Simmons u. R. D. Smith ebenda 80, 5323 [1958].

³⁰⁾ Zusammenfassung: V. Franzen, Chemiker-Ztg. 81, 359 [1957].

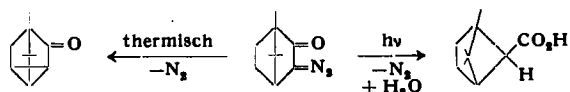
³¹ V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 614, 31 [1958].

3a) L. Horner, E. Spietschka u. A. Gross, ebenda 573, 17 [1951];
Chem. Ber. 85, 225 [1952].

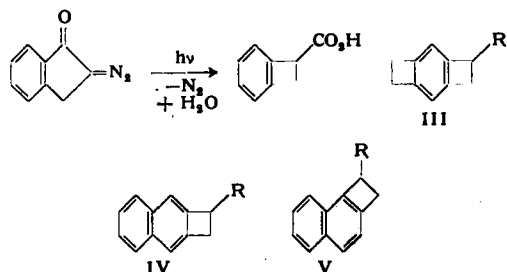
bei alkali-empfindlichen Diazoketonen³³). Das Auftreten von Ketenen als Zwischenstufe kann bei der Lichtreaktion durch Anlagerung an Azoverbindungen³⁴) und Azomethine³⁵) nachgewiesen werden. Hierbei lassen sich auch solche Ketene zu einer β -Lactam-Synthese verwenden, die in Substanz nicht darstellbar sind³⁶).



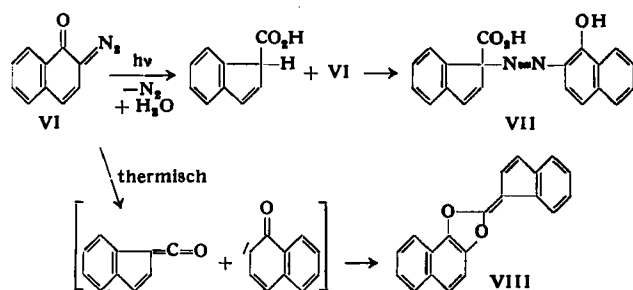
Gelegentlich entstehen im Licht andere Reaktionsprodukte als bei der thermischen Zersetzung. Diazocampher geht thermisch in Pericyclo-camphanon über³⁶), photochemisch entstehen Derivate des Bicyclo(2.1.1)hexans neben wenig Pericyclo-camphanon³⁷). Hier konkurriert die C-Alkylierung mit der *Wolff*schen Umlagerung, je nach Bildungsweise des Carbens.



Diazo-indanon wird durch Belichtung in Derivate des Benzo-cyclobutens umgewandelt^{38, 39}). Diese Reaktion läßt sich auch zur Darstellung höher kondensierter Ringssysteme (III – V) verwenden.



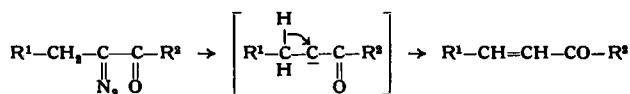
Mit aromatischen Diazoketonen („Chinondiaziden“) wird diese Photoreaktion seit langem beim Lichtpauverfahren (Diazotypie) ausgenutzt⁴⁰). Hier können die Umlagerungsprodukte mit nicht umgesetztem Chinondiazid zu Azofarbstoffen (z. B. VII) kuppeln. O. Süss hat die Reaktion aufgeklärt⁴¹) und zu Synthesen in der polycyclischen und heterocyclischen Reihe verwendet⁴²). Bei der thermischen Zersetzung des Chinondiazids VI entsteht dagegen ein Ketenacetal der Konstitution VIII⁴³). Nur ein Teil des Ketocarbens erleidet die *Wolff*sche Umlagerung.



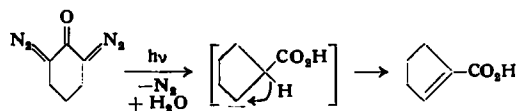
- ³³) A. Roedig u. H. Lunk, Chem. Ber. 87, 971 [1954].
³⁴) L. Horner u. E. Spietschka, ebenda 89, 2765 [1956].
³⁵) W. Kirmse u. L. Horner, ebenda 89, 2759 [1956].
³⁶) J. Bredt u. W. Holz, J. prakt. Chem. 95, 133 [1917].
³⁷) L. Horner u. E. Spietschka, Chem. Ber. 88, 934 [1955].
³⁸) L. Horner, W. Kirmse u. K. Muth, Chem. Ber. 91, 430 [1958]; diese Ztschr. 69, 106 [1957].
³⁹) M. P. Cava, R. L. Little u. D. R. Napier, J. Amer. chem. Soc. 80, 2257 [1958].
⁴⁰) Zusammenfassung: O. Süss, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochemie 50, 476 [1955].
⁴¹) O. Süss, Liebigs Ann. Chem. 556, 65, 85 [1944].
⁴²) O. Süss u. K. Möller, ebenda 599, 233 [1956].
⁴³) P. Yates u. E. W. Robb, J. Amer. chem. Soc. 79, 5760 [1957].

b) Hydridverschiebung:

Die Hydridverschiebung zu α,β -ungesättigten Ketonen konkurriert bei geeigneten Diazoketonen mit der *Wolff*schen Umlagerung⁴⁴):

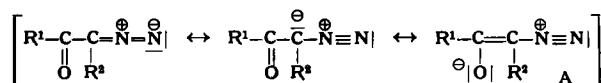


Bei der Belichtung von α,α' -Bisdiazo-ketonen können *Wolff*sche Umlagerung und Hydridverschiebung zusammen auftreten⁴⁵):



4. Quantenausbeute bei der Photolyse von Diazoverbindungen

Um einen Einblick in den photochemischen Primärvorgang zu gewinnen, wurde die Quantenausbeute γ der Photolyse von 36 Diazoverbindungen bestimmt (Bestrahlung mit monochromatischem Licht in Methanol)⁴⁶). Tabelle 1 gibt eine Auswahl. Bei Diaryl-diazomethanen ist $\gamma = 0,7\text{--}0,8$ und ziemlich unempfindlich gegen eine Vergrößerung des mesomeriefähigen Elektronensystems. Konjugation mit einer oder zwei Carbonyl-Gruppen setzt die Quantenausbeute beträchtlich herab, besonders bei cyclischen Diazoketonen. An 14 kernsubstituierten Diazo-acetophenonen wurde der Substituenten-Einfluß untersucht. Vergleich der Messungen mit IR-spektroskopischen Daten⁴⁷) läßt erkennen, daß Polarisierung der Diazogruppe in Richtung auf eine Diazoniumstruktur die Quantenausbeute erniedrigt, z. B. bei Diazoketonen die verschieden starke Beteiligung der Grenzform A.



Bei bifunktionellen Diazoketonen weist γ auf eine unabhängige Photolyse der beiden Diazogruppen hin.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C=N}_2$	$\gamma = 0,78$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CHN}_2$	$\gamma = 0,66$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(=O)-CHN}_2$	0,85	$\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CHN}_2$	0,46
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(=O)-CHN}_2$	0,69	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CHN}_2$	0,41
		$\text{O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CHN}_2$	0,29
		$\text{Cyclohexanone-Diazo}$	0,18
		$\text{Cyclobutanone-Diazo}$	0,14

Tabelle 1

Quantenausbeute bei der Photolyse einiger Diazoverbindungen

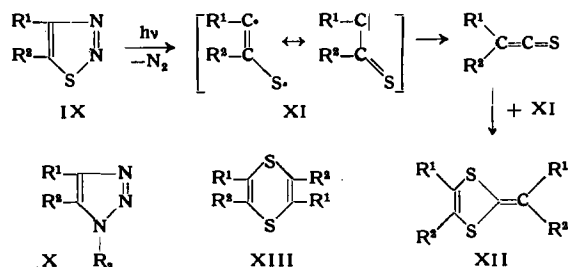
5. Heterocyklen mit struktureller Beziehung zu Diazoketonen

Ersatz des Sauerstoffs in den Diazoketonen durch Schwefel führt zu 1.2.3-Thiodiazolen (IX), Ersatz durch =N-R zu 1.2.3-Triazolen (X). Während letztere gegen Licht und Wärme recht stabil sind, spalten die 1.2.3-Thiodiazole bei Belichtung glatt N_2 ab⁴⁸). Die entstandenen Fragmente erfahren teilweise *Wolff*sche Umlagerung zu Thioketonen,

- ⁴⁴) V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 602, 199 [1957].
⁴⁵) W. Kirmse, L. Horner u. K. Muth, unveröffentl.
⁴⁶) W. Kirmse u. L. Horner, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
⁴⁷) P. Yates, B. L. Shapiro, N. Yoda u. J. Fugger, J. Amer. chem. Soc. 79, 5756 [1957].
⁴⁸) W. Kirmse u. L. Horner, Liebigs Ann. Chem. 614, 4 [1958].

die dann aber mit einem nicht umgelagerten Spaltstück zu „Dithiafulvenen“ (XII) reagieren. Der Vorgang entspricht der Bildung von VIII aus Naphthochinondiazid.

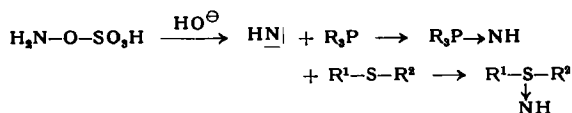
Bei disubstituierten Thiodiazolen bilden sich neben den Dithiafulvenen XII auch Dimerisierungsprodukte vom Typ XIII, die ganz ohne Umlagerung entstanden sind. Die Tendenz zur Wolffschen Umlagerung ist also bei den Thiodiazolen wesentlich geringer als bei den Diazoketonen.



Imine als Zwischenstufen

1. Imin aus Hydroxylamin-Derivaten

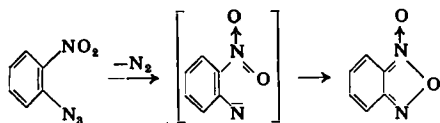
Das unsubstituierte NH entsteht aus Hydroxylamin-O-sulfonsäure (vielleicht auch aus Chloramin) mit Alkali⁴⁹). Es kann durch Anlagerung an Phosphine zu Phosphiniminen oder an Thioäther zu Sulfinen abgefangen werden. Die Bildungsweise entspricht der Darstellung von Dihalogencarbenen aus Trihalogenmethanen. Zur Erzeugung substituierter Imine wurde sie noch nicht angewendet.



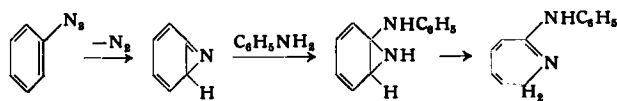
2. Imine aus Aziden

Die thermische Zersetzung von Phenylazid in aromatischen Kohlenwasserstoffen liefert neben viel Harz Azobenzol und Anilin⁵⁰). Hieraus ist zu schließen, daß $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}^\ominus$ sowohl dimerisieren als auch Wasserstoff aus dem Lösungsmittel an sich reißen kann. Die Photolyse von Phenylazid gibt ähnliche, wenig erfreuliche Resultate. Aus geeignet substituierten Aziden entstehen jedoch die Azoverbindungen in guter Ausbeute⁵¹), z. B. aus p-Methoxyphenylazid und p-Azidodiphenyl.

Einen glatten Verlauf nimmt die Reaktion auch dann, wenn sich das Arylimin durch Ringschluß mit einer Nachbargruppe stabilisieren kann⁵²). Die Bildung des Benzofuroxans aus o-Nitrophenylazid sei als Beispiel angeführt:



Die Thermolyse von Phenylazid in einem großen Anilin-Überschuß führt zu Derivaten des 7H-Azepins⁵³). Dabei reagiert der ungesättigte Imin-Stickstoff mit dem eigenen Phenylrest, ohne daß jedoch ein symmetrisches Zwischenprodukt auftritt:



⁴⁹) R. Appel, Liebig's Ann. Chem. 618, 53 [1958] und dort zitierte Literatur.

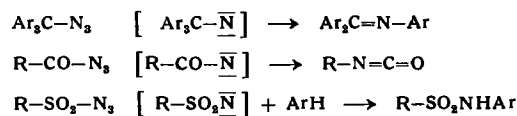
⁵⁰) A. Bertho, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1138 [1924].

⁵¹) L. Horner u. A. Gross, unveröffentl.

⁵²) Zusammenfassung: J. H. Boyer u. F. C. Canter, Chem. Reviews 54, 1, 34 [1954].

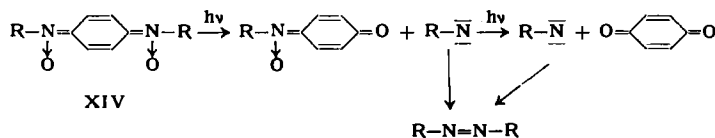
⁵³) R. Huisgen, D. Vossius u. M. Appl, Chem. Ber. 91, 1, 12 [1958].

Triarylmethyl-imine lagern sich zu Benzophenon-Derivaten um⁵⁴). Keto-imine aus Carbonsäure-aziden stabilisieren sich gleichfalls durch Umlagerung zu Isocyanaten (Curtiuscher Abbau). Diese präparativ bedeutsame Reaktion kann vorteilhaft auch photochemisch ausgeführt werden⁵²). Dagegen verhalten sich Sulfosäureazide „starr“ und liefern bei thermischer Zersetzung in aromatischen Kohlenwasserstoffen substituierte Sulfonamide⁵⁵).

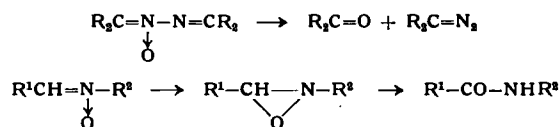


3. Imine aus Chinonanil-oxyden

Chinonanil-oxyde XIV zerfallen im Licht in Chinon und Arylimine, die zu Azoverbindungen zusammentreten⁵⁶). Die stets glatte Bildung der Azokörper überrascht angesichts der Schwierigkeit, mit der sie aus Arylaziden entstehen. Die Möglichkeit, daß es sich hier um einen innermolekularen Vorgang handelt, ist jedoch auszuschließen: durch gefiltertes Licht kann die Abspaltung einseitig durchgeführt werden ohne Beeinträchtigung der Ausbeute, und bei gleichzeitiger Belichtung verschiedener Aniloxys entstehen gemischte Azokörper.

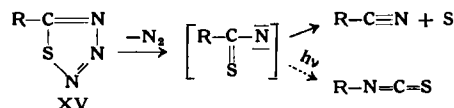


In einer analogen Reaktion zerfallen Azinoxys im Licht in Ketone (Aldehyde) und Diazoverbindungen⁵⁷). Nitrone sind dagegen nicht in Carbonylverbindungen und Imine spaltbar, sondern geben Isonitrone, die sich in verschiedener Weise weiterverändern können, z. B. in Säureamide⁵⁸).



4. Heterocyclen mit struktureller Beziehung zu Säureaziden

Ersatz des Sauerstoffs in Säureaziden durch Schwefel ergibt die Thiotriazole XV. Diese bisher unbekannten Verbindungen (R = Aryl und Benzyl) sind thermisch labil, zeigen aber keine Neigung, in Analogie zum Curtiuschen Abbau in Senföle überzugehen⁵⁷). Statt dessen zerfallen sie in Nitrile und Schwefel. Nur bei der Belichtung beobachtet man die Bildung von Senfölen als Nebenreaktion (<10%).



Die Tetrazole (=N-R-Analoga der Säureazide) verhalten sich sehr unterschiedlich⁵⁷). 5-Phenyl-tetrazol zeigt keinerlei Umlagerungstendenz. 1,5-Diphenyl-tetrazol (XVI) geht thermisch glatt in Diphenyl-carbodiimid über, bei Belichtung dagegen verhält es sich „starr“ und liefert unter Substitution des einen Phenylkerns 2-Phenyl-benzimidazol (XVII). Pyridotetrazol (XVIII) reagiert gleichfalls als

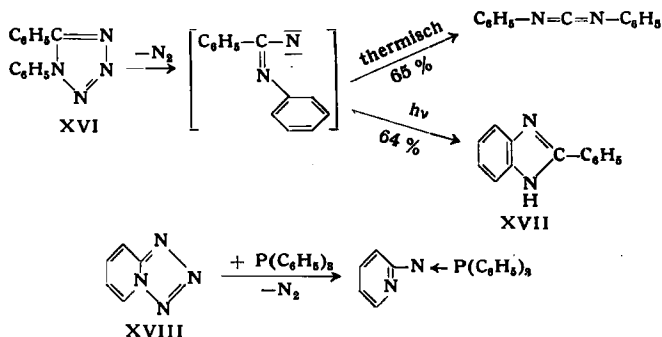
⁵⁴) W. H. Saunders u. J. C. Warr, J. Amer. chem. Soc. 80, 3328 [1958].

⁵⁵) Th. Curtius, J. prakt. Chem. 125, 303 [1930].

⁵⁶) C. J. Pedersen, J. Amer. chem. Soc. 79, 5014 [1957].

⁵⁷) W. Kirmse, unveröffentl.

⁵⁸) J. S. Splitter u. M. Calvin, J. org. Chemistry 23, 651 [1958].



„starres“ Azid; das Pyridyl-imin kann durch Anlagerung an Triphenyl-phosphin abgefangen werden.

Überblickt man das hier zusammengetragene Material, so werden die Zwischenstufen mit Elektronensextett zum ordnenden Prinzip einer verwirrenden Vielfalt von Reaktionsabläufen. Das je nach ihrer Bildungsweise verschiedenartige Verhalten dieser Zwischenstufen ist eine der reizvollsten, noch ungelösten Fragen. Die Vorstellung, daß hierfür ihr verschiedener Energieinhalt verantwortlich sei, bedarf weiterer kritischer Prüfung.

Eingegangen am 9. April 1959

[A 958]

Zum Mechanismus der Autoxydation metallorganischer Verbindungen

Von Prof. Dr. Dr. h. c. H. HOCK, Dr. H. KROPF und Dr. F. ERNST

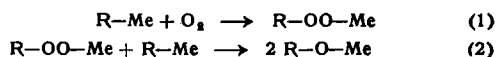
Institut für Brennstoffchemie der Bergakademie Clausthal

Metallorganische Verbindungen reagieren in verschiedener Weise mit molekularem Sauerstoff. Alkyl-Metall-Verbindungen werden zu Metallalkyl-peroxyden oxydiert. Aus den Alkali-Addukten aromatischer Kohlenwasserstoffe entstehen Alkali-peroxyd und Kohlenwasserstoff. Aryl-Metall-Verbindungen schließlich ergeben als Hauptreaktionsprodukte Phenole und Diaryle. Die Mechanismen der primären Reaktion mit Sauerstoff sowie der Folge- und Nebenreaktionen werden diskutiert.

Einleitung

Bekanntlich sind zahlreiche metallorganische Verbindungen äußerst empfindlich gegen die Einwirkung von molekularem Sauerstoff. Nach Hydrolyse der Reaktionsprodukte entstehen häufig in recht guten Ausbeuten die entsprechenden Alkohole¹). Neuerdings konnten C. Walling und S. A. Buckler²) sowie H. Hock und F. Ernst³) unabhängig voneinander zeigen, daß die Autoxydation von Alkyl-Metall-Verbindungen vorzüglich zur Darstellung von Alkyl-hydroperoxyden geeignet ist, insbesondere solcher, die auf anderem Wege nicht (z. B. Indenyl-hydroperoxyd) oder nur schwer zugänglich sind. Auf diese Weise lassen sich auch mehrere Hydroperoxy-Gruppen in ein Molekül einführen.

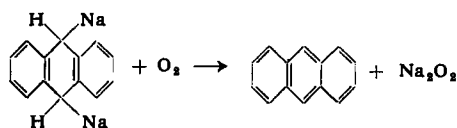
Wie bereits früher angenommen⁴), wird die metallorganische Verbindung also zunächst durch molekularen Sauerstoff zum Metall-alkyl-peroxyd autoxydiert und dieses durch noch nicht umgesetzte metallorganische Verbindung zum Alkoholat reduziert.



Bei der Autoxydation lithium- oder magnesium-organischer Verbindungen bei Zimmertemperatur verläuft die sekundäre Reduktion (2) so rasch, daß die anfallenden Lösungen keine Peroxyde mehr enthalten. Zu deren Herstellung muß man daher bei tiefen Temperaturen (-70°C) arbeiten^{2,3}). Dagegen werden bei zink- oder cadmium-organischen Verbindungen selbst oberhalb 0°C noch ausgezeichnete Ausbeuten an Peroxyd erhalten; bei -70°C verläuft hier auch die primäre Autoxydation (1) vergleichsweise recht langsam.

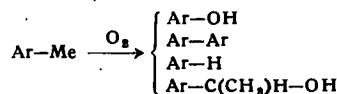
Übrigens konnten bereits E. Frankland⁵) sowie R. Demuth und V. Meyer⁶) bei der Autoxydation von Zink-diäthyl ein peroxydisches Primärprodukt isolieren. E. Frankland schrieb ihm allerdings die Konstitution eines Zinkdiäthylats zu, obwohl sein peroxydischer Charakter zweifellos aus der thermischen Unbeständigkeit – fast explosionsartige Zersetzung bei 90°C – hervorgeht. R. Demuth und V. Meyer formulierten das Primärprodukt schon als Peroxyd.

Im Unterschied zu den Alkyl-Metall-Verbindungen führt die Autoxydation der Alkali-Addukte aromatischer und olefinisch-aromatischer Kohlenwasserstoffe im wesentlichen zu Alkaliperoxyd und dem Ausgangs-Kohlenwasserstoff^{4e,7}), z. B.



Daneben können u. U. Hydroperoxyde hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe isoliert werden^{7d}), die jedoch aus Nebenreaktionen mit dem als Lösungsmittel verwendeten Äther stammen.

Bei der Autoxydation von Aryl-Metall-Verbindungen, wie Phenyl-lithium, werden als Hauptreaktionsprodukte die entsprechenden Phenole und Diaryle erhalten. Weiterhin entstehen, z. T. in recht erheblichen Mengen, die monomeren Kohlenwasserstoffe, ferner durch Reaktion mit dem als Lösungsmittel verwendeten Äther, Aryl-alkyl-carbinole (z. B. Methyl-phenyl-carbinol) und sonstige Verbindungen^{2,4,7d,8}).



¹) F. Runge: Organo-Metallverbindungen, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1944, S. 229.
²) C. Walling u. S. A. Buckler, J. Amer. chem. Soc. 77, 6032 [1955].
³) H. Hock u. F. Ernst, Chem. Ber., im Druck; vgl. H. Hock u. H. Kropf, diese Ztschr. 69, 313 [1957].
⁴) a) H. Wuyts, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 148, 930 [1909]; b) C. W. Porter u. C. Steel, J. Amer. chem. Soc. 42, 2650 [1920]; c) D. Iwanow, Bull. soc. chim. France (4) 39, 47 [1926]; d) H. Wuyts, Bull. Soc. chim. Belgique 36, 222 [1927]; e) E. Müller u. T. Töpel, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 273 [1939].

⁵) E. Frankland, Ann. Chem. Pharm. 95, 28 [1855].
⁶) R. Demuth u. V. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 394 [1890].
⁷) a) W. Schlenk, ebenda 47, 473 [1914]; b) W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 98 [1928]; c) N. D. Scott, J. F. Hansley u. V. L. Walker, J. Amer. chem. Soc. 58, 2442 [1936]; d) H. Hock u. F. Ernst, Chem. Ber., im Druck.
⁸) a) H. Gilman u. A. Wood, J. Amer. chem. Soc. 48, 806 [1926]; b) H. Gilman, L. C. Cheney u. H. B. Willis, ebenda 61, 951 [1939]; c) H. A. Pacevitz u. H. Gilman, ebenda 61, 1603 [1939]; d) M. S. Kharasch u. W. B. Reynolds, ebenda 65, 501 [1943].