

Kohlendioxid (aus $[^{13}\text{C}]$ -Bariumcarbonat, Anreicherung 50,9%) $[1-^{13}\text{C}]$ -4-Phenylbuttersäure, die zu $[1-^{13}\text{C}]$ -1-Tetralon cyclisiert wurde; Clemmensen-Reduktion und katalytische Dehydrierung des $[1-^{13}\text{C}]$ -Tetralins lieferte $[1-^{13}\text{C}]$ -Naphthalin (Ausbeute bezogen auf $[^{13}\text{C}]$ -Bariumcarbonat 55%). Die ^{13}C -Anreicherung wurde massenspektrometrisch zu 50,6% bestimmt. Die selektive α -Markierung geht aus den Intensitäten der ^{13}C -Satelliten des ^1H -NMR-Spektrums unter Berücksichtigung der gegebenen Zuordnung der Protonenresonanz-Signale^[3] hervor; sie wird ferner bestätigt durch die Analyse des ESR-Spektrums des mit Kalium in 1,2-Dimethoxyäthan erhaltenen Radikalanions^[4].

Automerisationsversuche wurden mit je 2 g $[1-^{13}\text{C}]$ -Naphthalin in Benzol mit Aluminiumchlorid nach den Angaben von Balaban und Fărcașiu^[1] durchgeführt; die Ausbeute an zurückisoliertem, gereinigtem Naphthalin lag in der gleichen Größenordnung (45%) wie beim Versuch der genannten Autoren.

Die ^{13}C -NMR-Spektren vor und nach dem Automerisationsversuch waren identisch^[5]. Im ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz) stimmten Intensitätsverhältnisse und Aufspaltungsmuster der ^{13}C -Satelliten nach dem Automerisationsversuch vollständig mit denen des Ausgangsmaterials überein. Daß eine statistische Verteilung der ^{13}C -Markierung auf die α -, β - und γ -Stellungen nicht eingetreten war, folgte ferner aus dem ESR-Spektrum des Radikalanions, das ebenfalls nach den Automerisationsversuchen unverändert war: bei den auf die Kopplung mit ^{13}C in den α -Positionen entfallenden Linien war keine Intensitätsabnahme erkennbar; die β - und γ - ^{13}C -Satelliten traten auch jetzt nur in einer der natürlichen ^{13}C -Konzentration entsprechenden Intensität

auf. Ein Automerisationsgrad in der Größenordnung von 5% hätte sich mit diesen Methoden klar erkennen lassen.

Mit der direkten ^{13}C -Methode läßt sich die Literaturangabe^[1] über die „Automerisation“ des Naphthalins also nicht bestätigen^[6].

Eingegangen am 10. Juni 1968 [Z 810]

[*] Prof. Dr. H. A. Staab und cand. chem. M. Haenel
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] A. T. Balaban u. D. Fărcașiu, J. Amer. chem. Soc. 89, 1958 (1967); Tetrahedron Letters 1968, 1273.

[2] C. J. Collins, J. Amer. chem. Soc. 73, 1038 (1951); L. Li u. W. H. Elliott, ibid. 74, 4089 (1952); J. R. Catch, H. P. W. Huggill u. A. R. Somerville, J. chem. Soc. (London) 1953, 3028; A. Bhati u. N. Kale, Angew. Chem. 79, 1100 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1086 (1967).

[3] J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein, Canad. J. Chem. 35, 1060 (1957); N. Jonathan, S. Gordon u. B. P. Dailey, J. chem. Physics 36, 2443 (1962).

[4] Vgl. K. Markau u. W. Maier, Z. Naturforsch. 16a, 636 (1961); F. Gerson: Hochauflösende ESR-Spektroskopie. Verlag Chemie, Weinheim 1967, S. 166 ff.; dort weitere Literaturangaben.

[5] Die ^{13}C -NMR-Spektren verdanken wir Dipl.-Chem. U. Jentschura, Berlin. — Prof. K. H. Hausser, Heidelberg, sind wir für wertvolle Diskussionen zu besonders großem Dank verpflichtet.

[6] Anmerkung bei der Korrektur (2. Juli 1968): Nach einer persönlichen Mitteilung vom 20. Juni 1968 sind A. T. Balaban und Mitarbeiter unabhängig von uns ebenfalls zu dem Ergebnis gekommen, daß sich die früheren Angaben über die Automerisation des Naphthalins nicht aufrechterhalten lassen.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Zum Mechanismus der Oxo-Synthese

Von J. Falbe[*]

Der Mechanismus der 1938 von O. Roelen^[1] entdeckten Umsetzung von Olefinen mit CO/H_2 zu Aldehyden („Oxo-Reaktion“) wurde bis jetzt noch nicht völlig aufgeklärt, obwohl die Weltjahreskapazität der Oxo-Produktionsanlagen 1968 bereits $> 1,5 \cdot 10^6$ t sein wird.

Viele Vorschläge zum Mechanismus mußten verworfen werden, weil sie mit der von G. Natta et al.^[2] aufgestellten Gleichung für die Kinetik der Reaktion nicht vereinbar sind.

$$d[\text{Aldehyd}]/dt = k[\text{Olefin}][\text{Co}][p\text{H}_2]/[p\text{CO}]$$

So muß z. B. ein Reaktionsverlauf über Carboniumionen ausgeschlossen werden, da keine Isomerisierungen des Kohlenstoffskeletts bei der Reaktion auftreten.

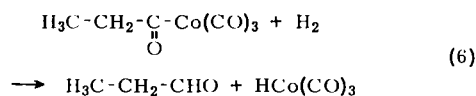
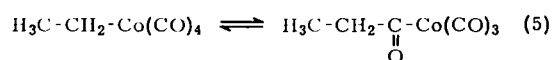
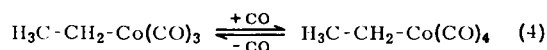
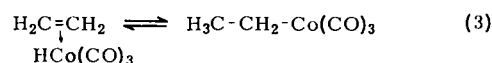
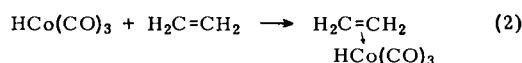
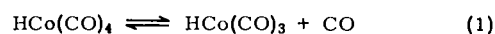
Auch ein Reaktionsablauf über Radikale ist wenig wahrscheinlich, da die Reaktion durch Radikalfänger, wie Jod und sterisch gehinderte Phenole, nicht gehemmt wird. Weitgehend in Übereinstimmung mit der Kinetik der Oxo-Reaktion ist ein Vorschlag von R. F. Heck et al.^[3].

[*] Dr. J. Falbe
Ruhrchemie AG.
42 Oberhausen-Holten, Bruchstraße

[1] O. Roelen, DBP 849 548 (1938); Chem. Zbl. 1953, 927; US-Pat. 2327 060 (1943); Chem. Abstr. 38, 550 (1944); Belg. Pat. 436 625 (1939); Chem. Zbl. 1941 I, 1354; Franz. Pat. 860 289 (1939); Chem. Zbl. 1941 II, 536; alle Ruhrchemie AG, Oberhausen; Angew. Chem. A 60, 213 (1948); O. Roelen in K. Ziegler: Naturforschung und Medizin in Deutschland. Bd. 36, Präparative organische Chemie, Teil I, S. 157. Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden 1948.

[2] G. Natta, R. Ercoli u. S. Castellano, Chim. e Ind. (Milano) 37, 6 (1955).

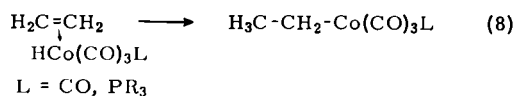
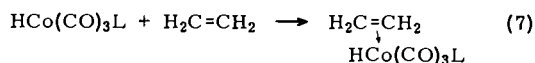
[3] D. S. Breslow u. R. F. Heck, Chem. and Ind. 1960, 467; R. F. Heck u. D. S. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 83, 4023 (1961).



Alle Versuche, Hydrogen-tricarbonyl-kobalt oder Alkyl-tricarbonyl-kobalt-Verbindungen unter den Bedingungen der Oxo-Synthese nachzuweisen, schlugen jedoch fehl. Nach neueren Untersuchungen erscheint ein Ablauf über (1)–(3) zweifelhaft, da die Oxo-Reaktion auch bei hohen Drucken abläuft, wo das Gleichgewicht in (1) ganz auf der linken Seite liegen sollte; dagegen spricht ferner, daß die Reaktion auch in Gegenwart von Komplexen des Typs $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ möglich ist, in denen die Metall-Kohlenstoffbindungen so fest sind, daß eine Abspaltung von CO und die Bildung koordinativ ungesättigter Carbonyle unter den Bedingungen der Oxo-Reaktion unwahrscheinlich ist.

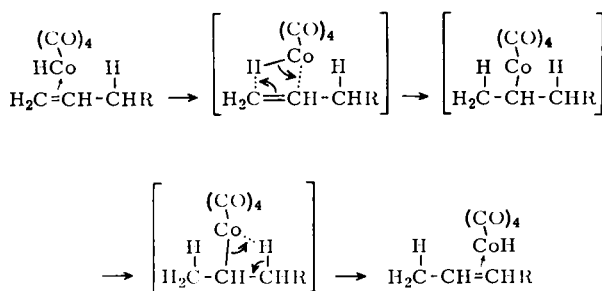
Es wird deshalb alternativ zu den Gleichungen (1)–(4) ein Verlauf nach (7) und (8) vorgeschlagen.

Der in (7) formulierte π -Komplex dürfte als dsp^3 -Hybrid in Form einer trigonalen Bipyramide vorliegen, bei der Wasser-

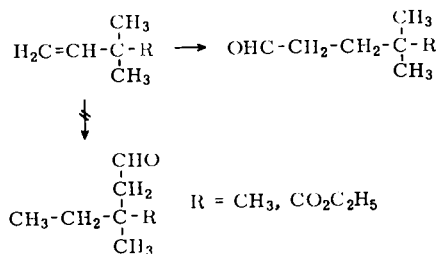


stoff als Hydridion in zweiter Sphäre gebunden und Kobalt formal einfach positiv geladen ist. Auch die nach (8) gebildete Co-Alkylverbindung kann als dsp^3 -Hybrid eine trigonale Bipyramide sein.

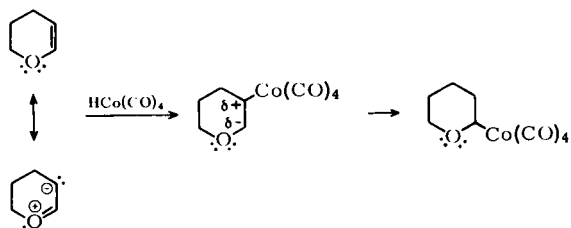
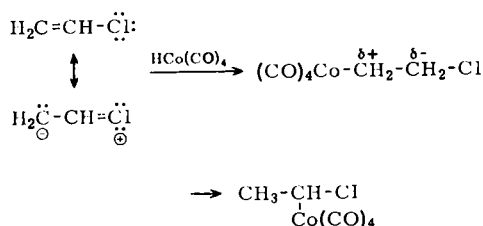
Als treibende Kraft für den Übergang der Alkyl- in die Acylverbindung (Gl. 5) kann u. a. auch die Minderung der sterischen Hinderung beim Übergang dsp^3 (trigonale Bipyramide) $\rightarrow \text{sp}^3$ (Tetraeder) angesehen werden. Der vorgeschlagene Mechanismus stimmt auch gut überein mit den experimentell gefundenen Isomerisierungen der Co-Alkyl- bzw. -Acylverbindungen während der Oxo-Reaktion, bei denen die Wasserstoffverschiebung nach *Orchin* et al.^[4] aus der Allylstellung heraus erfolgt.



Verbindungen, die in Allylstellung keinen Wasserstoff besitzen, isomerisieren nicht.

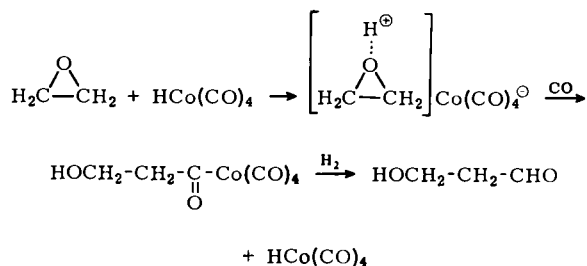


Beispiele, in denen die primäre Addition des Kobalts an die C=C-Doppelbindung und die anschließende Isomerisierung in ihrer Richtung gegenläufig sind, finden sich bei Vinylchlorid und Dihydropyran:



[4] *L. Karapinka u. M. Orchin*, J. org. Chemistry 26, 4187 (1961).

In den meisten bisher bekannten Oxo-Reaktionen reagiert Hydrogen-tetracarbonyl-kobalt als Hydrid. Als Protonensäure dürfte es bei der Oxo-Reaktion an Epoxiden wirken.

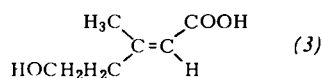
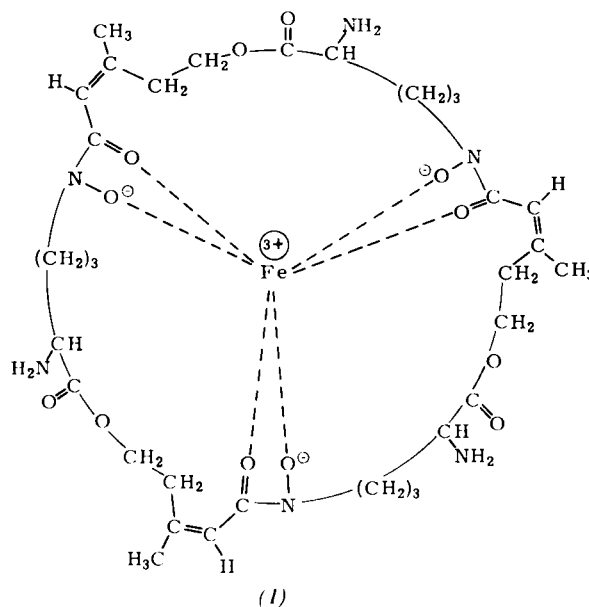


[GDCh-Ortsverband Berlin, am 12. Februar 1968] [VB 154]

Neue Sideramine aus Pilzen

Von *H. Diekmann*^[*]

In Pilzkulturen (*Fusarium sp.*, *Penicillium sp.*) wurden bei Eisenmangel neben bekannten Sideraminen andere Hydroxamsäuren gefunden^[1], deren Strukturen – nach Extraktion und Reinigung – aufgeklärt werden konnten. Fusigen A (1) ist der Eisen(III)-Komplex einer basischen, hydrophilen Trihydroxamsäure, bei der drei Moleküle Fusarinin ringförmig durch Estergruppen miteinander verknüpft sind^[2]. Bei der Hydrolyse von (1) unter milden Bedingungen entsteht zunächst eine kettenförmige Trihydroxamsäure (Fusigen B), daraus durch Spaltung einer weiteren Estergruppe Fusarinin und eine Dihydroxamsäure (Fusigen C). Die Instabilität der Hydroxamsäurefunktion im Fusarinin bewirkt schließlich, daß *cis*-5-Hydroxy-3-methyl-2-pentensäure (2) aus den Kulturen extrahiert werden kann^[3].



[*] Dr. H. Diekmann
Institut für Mikrobiologie der Universität
74 Tübingen, Auf der Morgenstelle

[1] H. Diekmann, Arch. Mikrobiol. 58, 1 (1967).

[2] H. Diekmann u. H. Zähler, European J. Biochem. 3, 213 (1967).

[3] W. Keller-Schierlein, H. Zähler, V. Pünter-Streit u. H. Bär, Biochem. Z. 341, 378 (1965).

Andere noch unbekannte Sideramine enthalten *trans*-5-Hydroxy-3-methyl-2-pentensäure (3) und sind dem Coprogen verwandt. (3) kommt in Mengen von etwa 10 mg/l in den Kulturen einiger Pilze (*Penicillium variable*, *Spicaria sp.*, *Neurospora crassa*, *Myrothecium roridum*, *Myrothecium verrucaria*, *Fusarium sp.*) vor und konnte mit guter Ausbeute durch Isomerisierung von (2) dargestellt werden. Nach Reinigung durch Craig-Verteilung und Chromatographie an

Kieselgel (Lösungsmittel: Chloroform/Äthanol/Ameisensäure, 94,5:5:0,5 v/v) wurde (3) als *N,N'*-Dibenzyläthylen-diammoniumsalz kristallisiert (Fp = 64 °C). UV-, IR- und NMR-Absorptionsspektren sowie dünnschichtchromatographisches Verhalten beweisen die Struktur.

[GDCh-Ortsverband Nord-Württemberg, am 1. Februar 1968 in Stuttgart]

[VB 144]

RUNDSCHAU

Die elektrischen Eigenschaften von linearem Polyacetylen $(CH=CH)_n$ untersuchten D. J. Berets und D. S. Smith. Das untersuchte Produkt enthielt wegen besonderer Vorkehrungen bei der Polymerisation nur 0,7% Sauerstoff. Der (an Tabletten mit etwa 7% Porenvolumen gemessene) elektrische Widerstand steigt mit steigendem Sauerstoffgehalt von $\rho_{min} = 7,5 \cdot 10^5 \Omega cm$, ebenso die Thermokraft. Aus dem Vorzeichen der Thermospannung ist zu entnehmen, daß Polyacetylen ein Halbleiter vom p-Typ (Löcherleitung) ist. Die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit ist dagegen unabhängig vom Sauerstoffgehalt. Adsorbierte Elektronenakzeptoren (BF_3 , BCl_3) vermindern den Widerstand, Donatoren (NH_3 , CH_3NH_2) erhöhen ihn jeweils um etwa drei Größenordnungen, ändern jedoch nichts an der ESR-spektroskopisch gemessenen Spindichte ($3,8 \cdot 10^{18} cm^{-3}$). Unterschiede zu früher gemessenen spezifischen Widerständen werden mit unterschiedlichem Kristallinitätsgrad erklärt. Dieser ist für eine gute Leitfähigkeit offenbar ebenso wichtig wie die chemische Reinheit. / Trans. Faraday Soc. 64, 823 (1968) / -Hz.

[Rd 864]

Die Energien der bindenden Elektronenzustände in einfachen Molekülen (hier: Methan und Äthan) messen K. Hamrin et al. mit einer Methode, die sie ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) nennen. Aus dem untersuchten Gas werden durch monochromatische weiche Röntgen- (oder sehr kurzwellige UV-)Strahlung Elektronen herausgeschlagen, deren kinetische Energie in einem Spektrometer über die Ablenkung im Magnetfeld gemessen wird. Die Differenz zwischen der Energie der Röntgen- (bzw. UV-)Strahlung und der gemessenen kinetischen Energie der Elektronen ist deren Bindungsenergie. Die hier verwendeten Röntgenstrahlungen (AlK_α und MgK_α) erlauben die Bestimmung der Bindungsenergien von Rumpf- und Valenzelektronen. Die Bindungsenergie der Rumpfelektronen (C-1s) beträgt in Methan und Äthan 290 eV. Die Valenzelektronen besetzen im Methan zwei Niveaus der Rasse a_1 (2 Elektronen; Bindungsenergie 23,1 eV) und t_2 (6 Elektronen; 13,6 eV) der Tetraedergruppe T_d . Im Äthan gibt es fünf Niveaus mit den Bindungsenergien 23,9; 20,3; 14,7; 10,7 eV; der letzte Energiewert gehört zu zwei zufällig entarteten Molekülzuständen. / Chem. Physics Letters 1, 613 (1968) / -Hz.

[Rd 865]

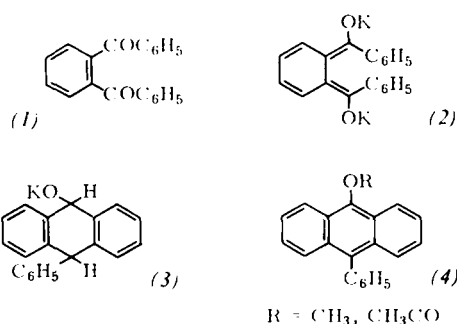
Ein C-Atom im Zentrum eines Ru_6 -Oktaeders wurde mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse in $Ru_6C(CO)_{14}C_6H_3(CH_3)_3$ lokalisiert. R. Mason und W. R. Robinson bestimmten die Kantenlänge des Ru_6C -Clusters ($RuRu$ -Abstand) zu 2,88 Å; die RuC -Abstände im nur gering verzerrten Ru_6 -Oktaeder betragen 2,04 Å mit einer maximalen Abweichung von 0,16 Å ($\sigma = 0,04$ Å). Die Koordinationszahl aller Ru-Atome ist 8 (4 Ru, 1 C, 3 CO oder $C_6H_3(CH_3)_3$ als Nachbarn); eine CO-Gruppe hat Brückenfunktion. Von der Kombination der sechs in das Oktaederzentrum gerichteten d_{z^2} -Orbitale der Ru-Atome sind die Bahnfunktionen mit A_{1g} - und T_{1u} -Symmetrie zur Überlappung mit den s- und p-Orbitalen des zentralen C-Atoms befähigt. / Chem. Commun. 1968, 468 / -HB.

[Rd 859]

$OsOF_5$, die erste Verbindung des siebenwertigen Os, erhielten N. Bartlett und N. K. Jha als Hauptprodukt ($> 90\%$) bei der Fluorierung von OsO_2 bei 250 °C; neben OsF_6 bildet es sich auch aus Os und einem F_2/O_2 -Gemisch. $OsOF_5$, eine unterhalb 32,5 °C orthorhombische, oberhalb 32,5 °C kubisch kristallisierende, smaragdgrüne, flüchtige Substanz, Fp -59,2 °C, Kp = 100,6 °C, hat ein temperaturunabhängiges magnetisches Moment von 1,47 B.M., $\Theta = 6$ °K. Das Schwingungsspektrum gleicht jenem von $ReOF_5$ und JO_5 und läßt auf C_{4v} -Symmetrie in der Gasphase schließen. Die Röntgenstrukturanalyse von N. Bartlett und J. Trotter weist für die orthorhombische Phase verzerrte Oktaedersymmetrie der $OsOF_5$ -Moleküle mit den Abständen OsO 1,74, *trans*- OsF 1,72 und OsF äquatorial 1,76 (2x) und 1,80 (2x) Å, alle $\pm 0,03$ Å nach. Das ungepaarte Os-Elektron hat antibindenden Charakter, ist vermutlich in der Ebene senkrecht zur OsO -Achse lokalisiert und für die Schwächung der äquatorialen OsF -Bindungen verantwortlich. / J. chem. Soc. (London) A 1968, 536; 543 / - HB.

[Rd 860]

Die Bildung von Anthracen-Derivaten beobachteten B. J. Herold und H. E. Faustino bei Behandlung von *o*-Dibenzoylbenzol (1) mit Kalium in Abwesenheit von Luft. Zersetzung des Reaktionsgemisches mit CH_3J oder Acetylchlorid gab mit ca. 50% Ausbeute die Verbindungen (4). Die Reaktion verläuft vermutlich über eine Reduktion durch das Metall und intramolekulare Addition zum Chinonmethid (2) und zur



Zwischenstufe (3), aus der sich durch Eliminierung (4) bildet. Als Nebenprodukte entstehen durch Verlust einer Phenylgruppe als Phenyl-Kalium 9,10-Dimethoxy- und 9,10-Diacetoxyanthracen. / Tetrahedron Letters 1968, 467 / -Ma.

[Rd 852]

Zwölfgliedrige Polyätherringe, 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecane, cyclische Tetramere von Olefinoxiden, erhielt R. J. Kern aus Propylenoxid, Epichlorhydrin und 1,2-Butylenoxid durch Einwirkung von BF_3 oder Triäthylxoniumtetrafluoroborat, $(C_2H_5)_3OBF_4$, in CCl_4 oder CH_2Cl_2 . Der Umsatz betrug 30–40%. Größere Ringe und ein cyclisches Dimeres fanden sich in untergeordneter Menge; cyclische Trimere entstanden nicht. Von den 23 geometrischen Isomeren des Propylenoxid-Tetrameren konnten R. J. Katnik und J. Schaefer 22 durch Gaschromatographie, NMR- und Massenspektroskopie nachweisen. / J. org. Chemistry 33, 384, 388 (1968) / -Ma. [Rd 854]