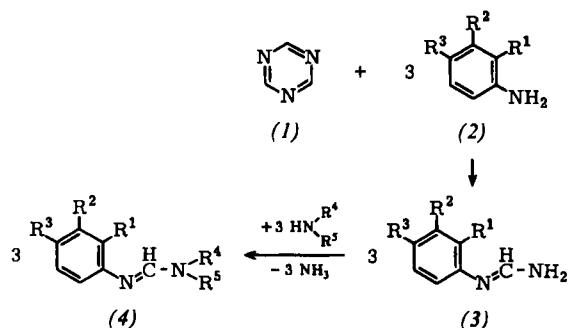


nimmt mit der Herabsetzung des Basizitätsgrades der Aminogruppe in (2) ab, so daß 2-Amino-5-nitrobenzonitril (2a) mit (1) unter den angewandten Bedingungen, selbst in Pyridin, nicht reagiert. Dagegen setzt eine Reaktion unter stürmischer Ammoniakentwicklung ein, wenn die Ausgangskomponenten (1) und (2a) in Piperidin erwärmt werden, jedoch weicht der Reaktionsweg von dem der Bildung der Amino-chinazoline ab. Die im Massenspektrum des Endproduktes auftretende Basisspitze bei $m/e = 84$ und die Bruchstücke bei $m/e = 69, 56, 41, 30$ und 28 stehen in Analogie zu den Fragmenten von Formimidoylpiperidin-Gruppen.



pierungen^[3]. Aufgrund dieses Fragmentierungsschemas sowie des bei $m/e = 258$ gefundenen Molekülions und in Übereinstimmung mit weiteren spektroskopischen und chemischen Daten ist das Reaktionsprodukt als 1-[N-(2-Cyan-4-nitrophenyl)formimidoyl]piperidin (4a) identifiziert worden.

Dieser Reaktionsweg erweist sich als sehr variationsfähig und zur allgemeinen Darstellung von N^2 -Aryl- N^1,N^1 -dialkyl-formamidinen (4) gangbar, in denen R^4 und R^5 auch Teile eines heterocyclischen Ringes sein können. Vergleichbar mit der Bildung von (4) ist der Angriff von (1) auf CH-acide Verbindungen wie 4-Nitrophenylacetonnitril^[3] und α -Picolin-N-oxid^[4] in Gegenwart sekundärer Amine. – Unter den trisubstituierten Formamidinen finden sich Vertreter mit ovizer^[5], herbizider^[6], antiviraler und antibakterieller^[7] Wirkung.

4-[N-(4-Nitrophenyl)formimidoyl]morpholin (4j)

Rapide Ammoniakentwicklung setzt beim Erhitzen einer 1,6 g (0,02 mol) s-Triazin (1) und 5,5 g (0,04 mol) 4-Nitroanilin (2j) in 13,1 g (0,15 mol) Morphin enthaltenden Reaktionsmischung zum Sieden ein. Nach 2 Std. Erhitzen und folgendem Abkühlen werden durch Vakuumkonzentrierung 8 g (85 %) (4j) erhalten; Fp und Misch-Fp^[6] nach Umkristallisieren aus Äther/Petroläther = 112–113 °C.

Eingegangen am 18. Dezember 1968 [Z 921]

- [*] Dr. M. F. G. Stevens
Department of Pharmacy
Heriot-Watt University
79 Grassmarket, Edinburgh 1 (Großbritannien)
Prof. Dr. A. Kreutzberger
Institut für pharmazeutische Chemie der Universität
44 Münster, Hittorfstraße 58–62
- [1] A. Kreutzberger, Fortschr. chem. Forsch. 4, 273 (1963).
[2] M. F. G. Stevens u. A. Kreutzberger, Angew. Chem. 81, 84 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 73 (1969).
[3] A. Kreutzberger u. D. Abel, Arch. Pharmaz. 301, 881 (1968).
[4] A. Kreutzberger u. D. Abel, Arch. Pharmaz. 302 (1969), im Druck.
[5] V. Dittrich, J. econ. Entomol. 60, 13 (1967).
[6] H. J. Gerjovich, US-Pat. 3189648 (1965); Chem. Abstr. 63, 9959h (1965).
[7] N. Steiger, US-Pat. 3135755 (1964); Chem. Abstr. 65, 7094b (1966).

[a] Umkristallisiert aus Benzol/Petroläther; [b] aus Äther/Petroläther;
[c] aus Äthanol; [d] aus Äthanol, Fp des Pikrats;
[e] aus Äthanol/Äther, Fp des Tosylats.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Neue Olefinreaktionen

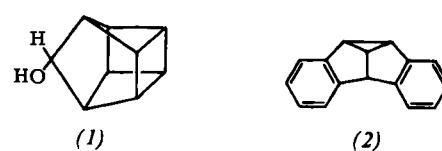
Am 25. und 26. Juni 1968 fand im Institute of Science and Technology der Universität Manchester (England) ein Symposium statt, das sich mit Fortschritten und Tendenzen der Olefinchemie befaßte.

G. Wilke (Mülheim/Ruhr) besprach die Faktoren, die bei Reaktionen von Olefinen mit Übergangsmetallen eine Rolle spielen. Metall-Olefin-Komplexe werden im allgemeinen durch basische Liganden sowie durch partielles Entkoppeln der π -Orbitale der Olefine stabilisiert, was gewöhnlich bei cyclischen Olefinen durch die Ringspannung oder bei Komplexen offenkettiger Monoolefine durch Drehung des Olefins erreicht wird, so daß es einen Winkel mit der Ebene des Moleküls bildet. Diolefinkomplexe sind stabiler als die analogen Komplexe mit Monoolefinen.

Auf die Reaktionsfähigkeit des komplexgebundenen Olefins sind mehrere Faktoren von Einfluß. Beispielsweise kann Ladung vom Metall auf den Liganden oder vom Liganden auf das Metall übergehen (Charge-transfer-Komplexe). So ließ sich zeigen, daß in Bis(bipyridyl)cyclooctadien-nickel das Cyclooctadien als Dianion vorliegt. Auch Wasserstoff kann

sich in Metall-Olefin-Komplexen verschieben; so besteht Bis(cyclooctadien)kobalthydrid aus der Gleichgewichtsmischung einer σ -Enyl- und einer π -Allylform.

Mit Cyclobutadien-Übergangsmetall-Komplexen beschäftigte sich R. Pettit (Austin, Texas, USA). Derartige Komplexe können als bequeme Cyclobutadienquelle dienen. Beispielsweise konnten durch oxidative Spaltung von



$(C_4H_4)Fe(CO)_3$ in Gegenwart von Alkinen mehrere p -gebundene Benzolderivate erhalten werden. Aus 5,5-Diäthoxy-cyclopentadien und $(C_4H_4)Fe(CO)_3$ entstand Pentacyclo-[4.3.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]nonan-9-ol (1).

Durch oxidative Spaltung des Benzocyclobutadien-eisentricharbonyl-Komplexes in Gegenwart von Ag^+ erhielt *Pettit* $4\text{b},8\text{b},8\text{c},8\text{e}$ -Tetrahydrodibenzo [*b,e*]cyclopropano [*gh*]pentalen (2). Dieser Kohlenwasserstoff entsteht durch eine normalerweise verbotene (Woodward-Hoffmann-Regeln) disrotatorische Ringöffnung des Diels-Alder-Addukts, die aber erlaubt ist, wenn das Addukt als Silberkomplex vorliegt.

Der Vortrag schloß mit Beobachtungen über die Struktur des freien Cyclobutadiens. Diels-Alder-Reaktionen von Cyclobutadien mit Malein- und Fumarsäure-dimethylester lassen sich unter der Annahme deuten, daß Cyclobutadien im Singulettzustand reagiert (als rechteckiges Diolefin).

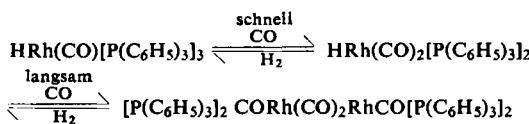
J. K. Hamblin (Sunbury-on-Thames, England) berichtete über die Dimerisierung von Propen zu Methylpentenen, besonders 4-Methyl-1-penten, bei 150°C und etwa 100 atm mit Natrium oder Kalium auf reinem Graphit oder Kaliumcarbonat. Die Reaktion lieferte im halbtechnischen Maßstab eine Ausbeute von maximal 92 % 4-Methyl-1-penten.

Allylische Anionen von Propen oder den Butenen lassen sich mit Äthylen umsetzen. In einer typischen Reaktion erhält man aus einer äquimolaren Mischung von Äthylen und Propen 92 % Ausbeute an n-Pentenen, die etwas mit Hexenen und Heptenen verunreinigt sind. Aus Äthylen und 1-Buten entstehen in ähnlicher Reaktion 3-Methyl-1-penten und 2-Hexen. Die Reaktivität der allylischen Anionen gegenüber Äthylen nimmt in der Reihe $\text{C}_3\text{H}_5^- > \text{n-C}_4\text{H}_7^- > \text{iso-C}_4\text{H}_7^-$ ab.

Mit Olefinkomplexen von Rh^{I} und Rh^{III} befaßte sich *R. D. Cramer* (Wilmington, Del., USA). Äthylen kann in 95 % Konversion zu Butenen (hauptsächlich 1-Buten) dimerisiert werden, und zwar durch $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ oder $(\text{acac})_2\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in Gegenwart von äthanolischer Salzsäure. Wie kinetische und spektroskopische Untersuchungen zeigten, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Insertion eines koordinierten Äthylenmoleküls in die Äthyl-Rhodium-Bindung des Komplexes $[\text{C}_2\text{H}_5\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ ($S = \text{Lösungsmittelmolekül}$). Bei der Codimerisierung von Äthylen und Butadien zu 1,4- und 2,4-Hexadien, 3-Äthyl-1,4-hexadien und 3-Methyl-1,4-heptadien verläuft die Reaktion dagegen über π -Allyl-Rhodium-Komplexe.

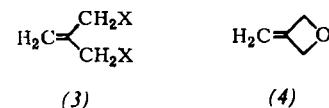
G. Wilkinson (London, England) berichtete, daß $\text{HRh}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ und $\text{HRhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ bei Raumtemperatur wirksame Katalysatoren für die Hydrierung von Olefinen mit endständiger Doppelbindung sind. Die Reaktion der erstgenannten Verbindung verläuft über den koordinativ ungesättigten Rh(I)-Komplex *trans*- $\text{HRh}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$. Die hohe Spezifität gegenüber 1-Alkenen wurde durch den Einfluß des Phosphinliganden auf die Richtung der Addition des Metallhydrids an das Olefin erklärt; das Ausbleiben von Isomerisierungen der Olefine soll auf dem sterischen Effekt des sperrigen *trans*-Phosphins beruhen.

$\text{HRh}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ katalysiert die Hydroformylierung von Olefinen zu Aldehyden (n-Aldehyde:verzweigten Aldehyden $\approx 20:1$) bei Raumtemperatur und 1 atm CO-Druck (95 % Ausbeute). Der eigentliche Katalysator soll $\text{HRh}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ sein:

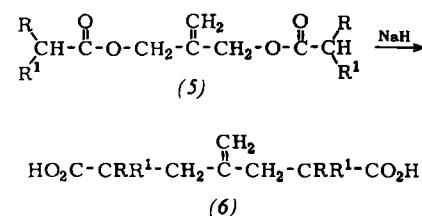


Der Iridiumkomplex $\text{HIr}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, der in Lösung aus einer Gleichgewichtsmischung zweier nicht identifizierter Spezies besteht, eignet sich ebensowenig wie $\text{HRhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ bei Raumtemperatur als Hydroformylierungskatalysator.

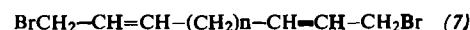
Mit Synthesen und Reaktionen α,α' -disubstituierter Isobutene des Typs (3), $X = \text{Halogen, OH, H, CO}_2\text{R}$ oder CN , und des verwandten 2-Methylenoxetans (4) befaßte sich *F. Weiss* (Lyon, Frankreich). Das Epoxid von (3), $X = \text{Cl}$, kann mit Triäthylaluminium zu einem hochmolekularen Polyäther des „Penton“-Typs polymerisiert werden. Die Verbindungen (3), $X = \text{Halogen}$, geben wie erwartet haupt-



sächlich Disubstitutionsprodukte, obwohl auch monosubstituierte Produkte erhalten werden können. Substituierte Isobutenderivate gehen einige interessante Umlagerungen ein; z.B. liefern Ester wie (5) mit Natriumhydrid Derivate der Pimelinsäure (6), $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ oder C_6H_5 , (6) und die daraus erhältlichen Diole könnten sich als Zwischenprodukte für hitzebeständige Schmiermittel eignen. α,α' -Bis(aryloxy)-isobutene gehen durch Claisen-Kondensation schnell in Phenole über.

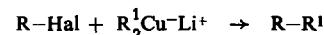


E. J. Corey (Cambridge, Mass., USA) berichtete, daß $\text{Ni}(\text{CO})_4$ die Dimerisierung allylischer Verbindungen wie (7) bei 50°C in polaren Lösungsmitteln katalysiert. So wurden aus (7) mit $n = 6,8$ und 12 cyclische Diene mit 12, 14 bzw. 18 C-Atomen erhalten; acht- und zehngliedrige Verbindungen



traten nur in geringer Menge auf. Allylbromid wird bei 0°C von $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr})_2$ in Äther oder DMF zu 1,4-Hexadien dimerisiert. Gemischte Allyldimere können wegen des schnellen Ligandenaustauschs auf diesem Weg nicht hergestellt werden. $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr})_2$ reagiert mit Alkyl- oder Arylhalogeniden in DMF zu Methallyliden-derivaten (Ausbeuten 70–90 %); diese Reaktion eignet sich besonders zur Einführung von Allylgruppen.

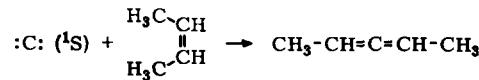
Eine selektive Verknüpfung von Alkylgruppen und anderen organischen Gruppen gelingt mit Kupfersalzen des Typs $\text{R}_2\text{Cu}^+ \text{Li}^+$.



Diese Reaktion verläuft mit hoher Ausbeute und läßt sich allgemein auf Alkyl-, Allyl-, Benzyl-, Aryl- und Vinylhalogenide sowie gem. Dihalogenide anwenden.

Die Erzeugung der Spezies C_1 , C_2 , C_3 und C_4 im Hochvakuum-Kohlelichtbogen bei tiefer Temperatur gelang *P. S. Skell* (University Park, Penna., USA). Diese Teilchen wurden auf Neopantan kondensiert, mit dem die Oberfläche des mit flüssigem Stickstoff gekühlten Reaktionsgefäßes bedeckt war, und anschließend mit zahlreichen Substraten umgesetzt.

C_1 kommt in drei Formen vor: ${}^1\text{S}$ (Singulett :C:), ${}^1\text{D}$ (Singulett :C:) und ${}^3\text{p}$ (Triplet :C), die in der angegebenen Reihenfolge zunehmend stabiler werden. Die ${}^3\text{p}$ - und ${}^1\text{D}$ -Spezies addieren sich stereospezifisch an Olefine und konjugierte Diene zu Bicyclopropanderivaten. Das energiereiche ${}^1\text{S}$ -Teilchen reagiert mit Olefinen zu Allenderivaten, wobei es sich offensichtlich in die Doppelbindung einschiebt.



Das C_2 -Molekül kommt als Singulett (:C=C:) vor, das mit Kohlenwasserstoffen zu Äthylen reagiert, und als Triplet (:C≡C·), das dabei in Acetylen übergeht. Das C_3 -Molekül kann zwei Singuletspezies (:C=C=C:) und ein Triplet bilden (:C=C=·C), das sich stereospezifisch an Olefine addiert,

während eine der beiden Singuletspezies keine Stereospezifität bei der Anlagerung an Olefine zeigt und mit Kohlenwasserstoffen sowohl Allen als auch Propin liefert. Die andere Singuletspezies, die durch einen heißen Kohlefaden erzeugt wurde, setzt sich mit Kohlenwasserstoffen nur zu Allen um.

Auf eine Reihe von Kurzvorträgen soll ebenfalls eingegangen werden. D. H. Johnson (Blackley, England) berichtete, daß sich *n*-Butene bei 350 °C mit einem γ -Al₂O₃/CuO/KCl-Katalysator zu 1,4-Dichlorbutadienen umsetzen lassen. A. J. Shuttleworth beschrieb die Pyrolyse von *trans*-1,2-Dichloräthylen zu den Trichlorbenzolen, wenig Dichlorbenzolen und vier isomeren Trichlorbutadienen.

Die Isomerisierung von *cis*-2-Buten in *trans*-2-Buten gelang R. W. Hummel (Wantage, England) durch γ -Bestrahlung in Gegenwart von 1% SF₆ bei 30 °C in einer Argon-Atmosphäre. O. Onsager (Oslo, Norwegen) konnte Propen zu *cis*-2-Hexen, 2,3-Dimethyl-1-butene, 2-Methyl-1-penten und 4-Methyl-1-penten dimerisieren. Als Katalysatoren dienten Tetramethylcyclobutadiennickeldichlorid, Äthylaluminiumdichlorid und Tri-*n*-butylphosphin. C. F. Kohll (Amsterdam, Niederlande) beschrieb die Synthese von Vinylestern durch PdCl₂-katalysierte Reaktion von Äthylen und Natriumacetat in Eisessig.

Über die Hydrierung ungesättigter Polymere sowie von *n*-Dodecen, Styrol und Diphenylacetylen berichtete J. M. Locke (Southampton, England). Der Katalysator wurde durch Mischen von Bis(isopropylsalicylato)nickel und *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran oder Diglyme gewonnen. Wie J. D. Littlehailes (Runcorn, England) feststellte, liefert die Hydrodimerisierung von Arylnitril fast quantitative Ausbeuten an Adiponitrit, wenn sie mit Natriumamalgam in Wasser in Gegenwart quartärer Ammoniumsalze durchgeführt wird. D. R. Taylor (Manchester, England) beschrieb die thermische Cycloaddition von Allen an Fluorolefine, die bei 130–160 °C in hohen Ausbeuten zu Cyclobutanderivaten führt. Bei ähnlichen Bedingungen gibt auch Tetramethylallen (2,4-Dimethyl-2,3-pentadien) 1:1-Addukte, aber unter vorheriger Isomerisierung zu 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien.

[VB 177]

Thermisch instabile Allene und verwandte Verbindungen

Von A. Roedig [**]

Die Geschwindigkeit der thermischen Dimerisation von Allenen zu 1,2-Dimethylen-cyclobutanderivaten hängt stark von Substituenteneinflüssen ab. Durch Häufung von Elektronenacceptorgruppen wird das Allensystem ungemein destabilisiert. Thermisch instabile, d.h. nur unterhalb –60 °C haltbare und in unverdünntem Zustand zuweilen explosionsartig verpuffende Allene treten bei mehreren Dehydrohalogenierungen und Fragmentierungen als Zwischenstufen auf. Ihre Isolierung gelingt durch Behandlung HX-reicherer Vorstufen (X = Cl oder Br) mit NaNH₂ in flüssigem NH₃/Propan, K- oder Li-tert.-Butanolat in flüssigem Propan bzw. Petroläther bei –75 °C.

[**] Prof. Dr. A. Roedig
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgengrинг 11

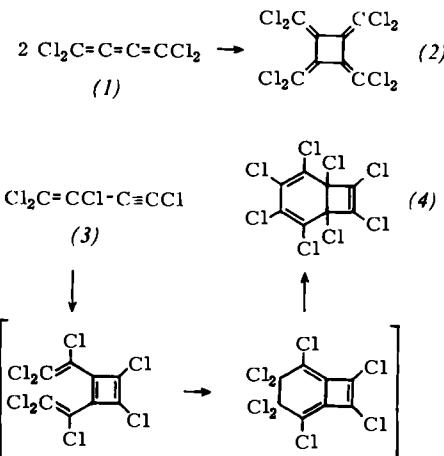
RUNDSCHEAUF

Die Oberflächenspezies bei der Adsorption von Methanol- und Äthanoldampf an Magnesiumoxyd wurden von R. O. Kigel und R. G. Greenler IR-spektroskopisch charakterisiert. Bei Zimmertemperatur liegt eine physisorbierte Schicht mit der Struktur der flüssigen Alkohole vor. Desorbiert man diese Schicht durch Abpumpen unter Erhitzen (bis etwa 160 °C), so findet man adsorbiertes Alkoholat: Es ist anzunehmen, daß der Alkohol an einem Mg-Ion der Oberfläche dissoziert, wobei ein Sauerstoffion der Oberfläche das Proton über-

nimmt. Wird MgO in Gegenwart von Methanol- oder Äthanoldampf bis 160 °C erhitzt, bildet sich an der Oberfläche Formiat bzw. Acetat. Bei weiterem Erhitzen bis 430 °C entstehen Alkylcarbonate an der Oberfläche, die sich vermutlich aus CO₂ (aus Formiat bzw. Acetat durch Decarboxylierung) und Alkoholat bilden; befindet sich kein Alkoholat an der Oberfläche, so findet man statt des Alkylcarbonats eine Oberflächenschicht von Magnesiumcarbonat. / J. chem. Physics 49, 1638 (1968) / –Hz. [Rd 955]

Bei der Dimerisation der Trichlorallene Cl₂C=C=CCl₂ (R = CN, COOC₂H₅, C₆H₅) treten die elektronisch wirksamsten und sterisch anspruchsvollsten Substituenten in den exocyclischen Methylengruppen der Dimeren auf. Kinetische Messungen ergaben eine Abnahme der Dimerisationsgeschwindigkeit in der Folge R = CN > COOC₂H₅ > Cl > C₆H₅ = Br > H. Die Aktivierungsentropie der Allendimerisation ist stark negativ, die Aktivierungsenthalpie aber relativ klein (für R = Cl: $\Delta S = -45 \text{ cal/mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$, $\Delta H = 11 \text{ kcal/mol}$). Ein Synchronprozeß wird für wahrscheinlicher als ein radikalischer Zweistufenmechanismus gehalten.

Im Vergleich zum Perchlorallen ist Perchlorbutatrien (1) thermisch überraschend stabil. Es dimerisiert erst bei 100 °C zum Perchlor-[4]radialen (2). Perchlorbutenin (3) hingegen dimerisiert langsam schon bei 0 °C. Die früher für das Dimere in Betracht gezogene Konstitution^[1] ist unhaltbar, da sie (1)



und (2) als instabile Vorstufen voraussetzt. Die Struktur (4) des Dimeren wurde inzwischen durch Ozonisation geklärt. Der im Formelschema gezeigte Reaktionsablauf ist der wahrscheinlichste.

Für (4) sprechen auch die UV-, IR- und NQR-Spektren sowie das chemische Verhalten. Mit nucleophilen Agentien geht (4) bei Raumtemperatur entweder in Derivate des Perchlorbenzocyclobutens oder in andere aromatische Verbindungen über, z.B. mit Ammoniak in Tetrachlorbenzonitril. Die Dechlorierung ergibt Dimere des Perchlorbenzocyclobutens. Die Valenzisomerisierung von (4) zum Perchlorcyclooctatetraen, dessen Strukturzuordnung auf UV-, IR-, NQR- und Ramanspektren fußt, gelingt unter Säurekatalyse. Thermisch ist der Übergang in das Benzocyclobutensystem stärker begünstigt. AlCl₃ lagert (4) und Perchlorcyclooctatetraen in Perchlorbenzocyclobutum um. Die Konstitution von zwei weiteren C₈Cl₈-Isomeren, die durch thermische Umlagerung von Perchlorcyclooctatetraen entstehen, ist noch nicht völlig gesichert.

[GDCh-Ortsverband Unterfranken, am 6. Dezember 1968 in Würzburg; erstmals vorgetragen auf der Dow Chloro-carbon Conference in Wayland, Mass. (USA) am 6. Mai 1968]

[VB 182]

[1] A. Roedig u. R. Kohlhaupt, Tetrahedron Letters 1964, 1107.