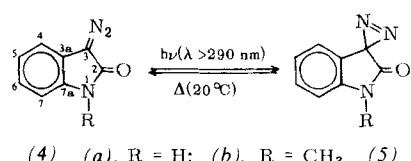
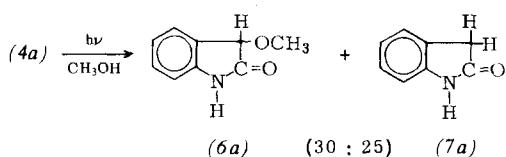


Im Gegensatz zu den α -Diazo-carbonylverbindungen, die im allgemeinen thermodynamisch stabiler als gewöhnliche aliphatische Diazoverbindungen sind, erniedrigt sich die Beständigkeit der Diazirine durch Pseudokonjugation des Dreirings mit einer Carbonylfunktion. So beträgt die Halbwertszeit der Stickstoffabspaltung aus 1-Oxo-spiro[cyclohexan-2,3'-diazirin] bei Raumtemperatur rund eine Stunde^[1-3].

Die leichte thermische oder photochemische Stickstoffabspaltung aus (1) und (2) lässt für die Valenzisomerisierung (1) \rightleftharpoons (2) einen begrenzten experimentellen Spielraum erwarten. Ihre Realisierung ist uns erstmals am Beispiel des thermisch reversiblen, photochromen Systems 2-Oxo-3-diazo-indolin (4)/2-Oxo-spiro[indolin-3,3'-diazirin] (5) gelungen; $E_a = 27 \text{ kcal/mol}$.



Die Belichtung von (4a)^[4-6] in Methanol führt unter Stickstoff-Eliminierung über die Carbenstufe zu den Hauptprodukten 3-Methoxy-oxindol (6a) und Oxindol (7a).



Unterbricht man die Reaktion frühzeitig, so lässt sich säulenchromatographisch ein Produkt isolieren, das selbst photolabil ist. Die blaßgelben bis farblosen Kristalle wandeln sich beim Stehen in reiner Form oder in Lösung schon bei Raumtemperatur in die rote Ausgangsverbindung (4a) um.

Nach der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung muß es sich bei den Kristallen um ein Isomeres von (4a) handeln. Aus den spektroskopischen Daten folgt eindeutig die Struktur (5a). Die Verbindung (4b) verhält sich analog.

Tabelle 1. Charakteristische Valenzschwingungen von (4a) und (5a), \bar{v} [cm⁻¹].

	>N-H	$\text{-N}\equiv\text{N:}$	-N=N-	>C=O
in KBr				
(4a)	3100	2085	—	1670
(5a)	3180	—	1630	1740/1690
in CH ₂ Cl ₂				
(4a)	3430/3180	2110	—	1685
(5a)	3380, 3145	—	1620	1720

Die UV-Spektren von (4a) und (5a) unterscheiden sich vor allem durch das Fehlen des langwelligsten, die rote Farbe bedingenden Übergangs ($\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$ ($\epsilon = 21.3$)) der Diazoverbindung (4a) im Spektrum von (5a). Bei der vollständigen Rückisomerisierung (5a) \rightarrow (4a) lassen sich drei isosbestische Punkte beobachten. Die charakteristischen IR-Banden von (4a) und (5a) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die ¹³C-NMR-Daten von (4a) und (5a) werden in Abb. 1 verglichen.

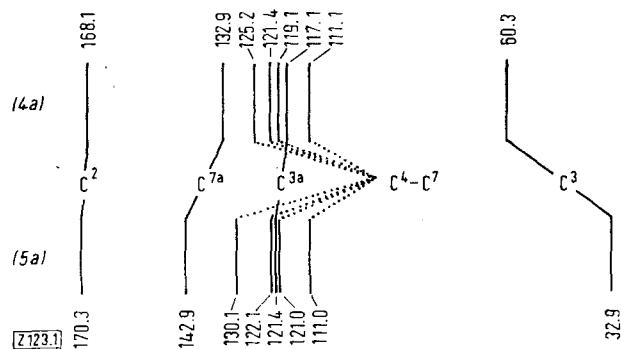


Abb. 1. ¹³C-NMR-Signale von 2-Oxo-3-diazo-indolin (4a) und 2-Oxo-spiro[indolin-3,3'-diazirin] (5a). Angaben in ppm bezogen auf TMS als Standard.

Eingegangen am 7. Oktober 1974 [Z 123]

CAS-Registry-Nummern:

(4a): 3265-29-0 / (5a): 53762-89-3.

- [1] E. Schmitz: Dreiringe mit zwei Heteroatomen. Springer, Berlin 1967, S. 114ff.
- [2] E. Schmitz, A. Stark u. Ch. Horig, Chem. Ber. 98, 2509 (1965).
- [3] E. Schmitz, XIII. IUPAC-Kongreß, Boston 1971, Vol. 2, S. 283ff.
- [4] E. J. Moriconi u. J. J. Murray, J. Org. Chem. 29, 3577 (1964).
- [5] G. Lowe u. J. Parker, Chem. Commun. 1971, 1135.
- [6] R. A. Franich, G. Lowe u. J. Parker, J. C. S. Perkin I 1972, 2034.

Die Dimerisierung von Propylen zu linearen Hexenen

Von G. Henrici-Olivé und S. Olivé^[*]

Eine homogene Katalysatorlösung aus Pentandionatopalladium, einem tertiären Phosphan und Äthylaluminiumdichlorid in 1,2-Dichloräthan dimerisiert Propylen selektiv (bis zu 95 %) zu linearen Hexenen, wenn auch mit relativ niedriger Reaktionsgeschwindigkeit (Tabelle 1). Der Ersatz des Phosphans durch ein Phosphit erhöht zwar die Geschwindigkeit, setzt aber die Selektivität stark herab. Wie bei allen Systemen, die eine Lewis-Säure wie C₂H₅AlCl₂ enthalten, muß unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet werden. Andernfalls entstehen hochaktive kationische Spezies, die zur Polymerisation des Propyleins führen.

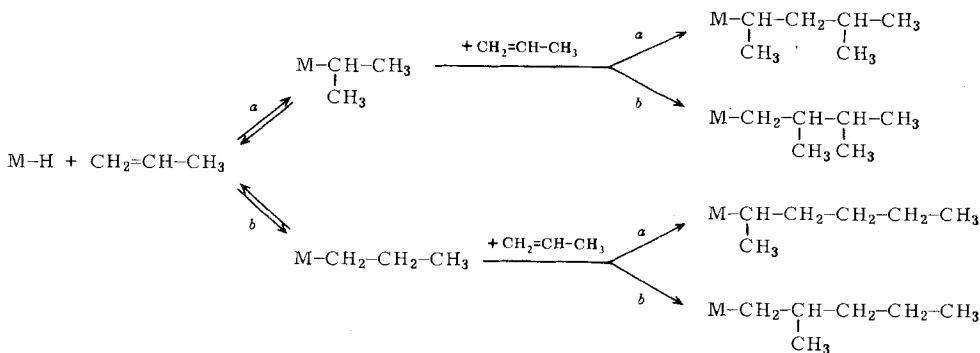
Tabelle I. Dimerisierung von Propylen mit Pd/Al-Katalysatoren in Gegenwart von phosphorhaltigen Zusätzen. $[\text{Pd}(\text{acac})_2] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; $[\text{EtAlCl}_2] = 22 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; $[\text{P}]/[\text{Pd}] = 2$; $[\text{Propylen}] = 1.3 \text{ mol/l}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $t = 3 \text{ h}$.

P-Verb.	Umsatz [%]	Selektivität [%]		
		lineare Hexene	Methylpentene	Dimethylbutene
Bu ₃ P	4	95.1	4.9	—
Ph ₃ P	4	81.8	18.2	—
(PhO) ₃ P	12	23.6	68.2	8.2

Für die Dimerisierung von Propylen an einem Übergangsmetallzentrum M sind vier Reaktionsmöglichkeiten denkbar, die von der Orientierung des Monomeren in den beiden Insertionsschritten abhängen (Schema 1).

Der erste Schritt ist reversibel, da die β -H-Abstraktion wieder ein Metallhydrid und Propylen ergibt. Der zweite Schritt ist irreversibel; die β -H-Abstraktion führt in diesem Stadium zum Dimeren und einem Metallhydrid, das die kinetische Kette fortsetzt.

[*] Dr. G. Henrici-Olivé und Prof. Dr. S. Olivé
Monsanto Research S. A.
CH-8050 Zürich, Eggbühlstraße 36 (Schweiz)



Schema 1

Die Dimerisierung von Propylen mit Komplexen von Metallen der VIII. Gruppe des Periodensystems (speziell Nickel) in Kombination mit Alkylaluminium-Verbindungen ist bekannt^[1-3]. Aus den mitgeteilten Befunden scheint hervorzugehen, daß in Abwesenheit sterischer Effekte der Weg *aa* zum 4-Methyl-2-penten bei weitem überwiegt, d. h. daß Typ *a* der Monomer-Einlagerung elektronisch bevorzugt ist. Wilke, Bogdanović et al.^[2] haben jedoch gezeigt, daß der Zusatz von Phosphanen mit voluminösen Liganden zum Katalysator-System π -Allyl-nickelhalogenid/Alkylaluminium die Reaktion durch sterische Einflüsse auf den Weg *ab* zwingen kann.

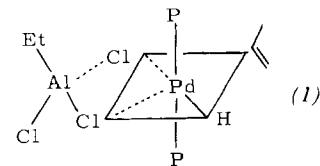
Die hier mitgeteilte Synthese von linearen Hexenen erfordert die ungewöhnliche Reaktionssequenz *ba*. Offenbar muß auch dies die Folge eines sterischen Phänomens sein, denn ein „elektronisch angepaßtes“ Katalysatorzentrum würde beide Schritte gleichermaßen beeinflussen. Es wird angenommen, daß auch in diesem System der erste Schritt vorwiegend nach der elektronisch bevorzugten Art *a* verläuft, daß aber die entstandene voluminöse Isopropylgruppe zusammen mit den umgebenden Liganden den zweiten Schritt verhindert. Wegen der Reversibilität des ersten Schritts kann nunmehr der weniger günstige (langsamer) Weg *b* zum Zuge kommen. Die Einschiebung des ersten Monomeren ergibt in diesem Fall die weniger voluminöse *n*-Propylgruppe, die es gestattet, daß der zweite Schritt auf dem elektronisch bevorzugten Weg *a* abläuft.

Der Vergleich der mit Tributyl- und Triphenylphosphan erhaltenen Werte (Tabelle 1) unterstreicht den sterischen Charakter der Einwirkung des Phosphans. Die beiden Phosphane unterscheiden sich zwar beträchtlich in der Elektronendonorfähigkeit, haben aber vergleichbar große Liganden. Reaktionsgeschwindigkeit und Isomerenverteilung sind ähnlich. Die niedrige Reaktionsgeschwindigkeit scheint darauf hinzu deuten, daß der Katalysator die meiste Zeit in inaktiver Form an die Isopropylgruppe gebunden vorliegt. Der weniger voluminöse Phosphitligand kann dagegen keine wirkungsvolle Barriere gegen die weitere Umsetzung des Isopropylderivats errichten. Das Verhältnis P/Pd ist kritisch; die besten Ergebnisse werden bei P/Pd = 2 erhalten. Bei kleineren Verhältnissen bildet sich schwarzes kolloides Pd⁰, selbst bei niedrigen Konzentrationen an Alkylaluminium-Verbindung. Bei P/Pd ≥ 5 wird, wahrscheinlich wegen der Blockierung der aktiven Zentren, keine katalytische Aktivität mehr beobachtet.

Das erforderliche relativ hohe Verhältnis Al/Pd deutet darauf hin, daß die katalytisch aktive Spezies sich in einer Gleichgewichtsreaktion bildet. Eine Aktivität wird bei 5 ≤ Al/Pd ≤ 25 beobachtet; das Optimum liegt bei 20. In diesem Bereich tritt ein Absorptionsmaximum bei 25600 cm⁻¹ auf, das die Gegenwart einer Alkylaluminium-Verbindung im Komplex zeigt.

Aufgrund dieser Befunde und in Analogie zu anderen Katalysatoren vom Ziegler-Typ^[4, 5] schlagen wir Struktur (1) für das katalytisch aktive Zentrum vor (P = Phosphan).

Offensichtlich müssen die Pentandionat-Liganden des Palladiums durch Chlor ersetzt werden (aus dem Alkylaluminiumchlorid, wie früher bei VO(acac)₂ und Cr(acac)₃ gefunden^[5]).



Der folgende Austausch eines Chlors gegen eine Äthylgruppe führt zu einem Alkylderivat des Palladiums, das durch β -H-Abstraktion das Hydrid bildet. Das andere Chloratom wird für die Brücke zum Aluminium verwendet. Die Phosphane halten den Komplex in Lösung^[6].

Eingegangen am 17. Oktober 1974 [Z 124]

CAS-Registry-Nummern:

Propylen: 115-07-1 / Hexene: 25264-93-1 / Methylpentene: 27236-46-0 / Dimethylbutene: 563-79-1 / Pentandionatopalladium: 14024-61-4 / Äthylaluminiumdichlorid: 563-43-9 / Bu₃P: 998-40-3 / Ph₃P: 603-35-0 / (PhO)₃P: 101-02-0.

[1] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter u. H. Zimmermann, Angew. Chem. 78, 157 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 151 (1966); J. Ewers, Angew. Chem. 78, 593 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 584 (1966); B. Bogdanović u. G. Wilke, Proceedings of the 7th World Petroleum Congress 1967, S. 351.

[2] B. Bogdanović, B. Henc, H.-G. Karman, H.-G. Nüssel, D. Walter u. G. Wilke, Ind. Eng. Chem. 62, 34 (1970).

[3] US Pat. 3651111 (1972); Jap. Pat. 7224523 (1972).

[4] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 79, 764 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 790 (1967).

[5] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 82, 955 (1970); 83, 782 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 957 (1970); 10, 776 (1971).

[6] Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Halpern, University of Chicago, für wertvolle Diskussionen über den Reaktionsmechanismus.

Reduktive Dehydrohalogenierung β -halogenierter Fettsäuren und stereoselektive Hydrierung α -halogenierter, α, β -ungesättigter Fettsäuren durch *Clostridium kluyveri*^[**]

Von Hironobu Hashimoto und Helmut Simon^[*]

Wir berichteten kürzlich über die Hydrierung strukturell sehr unterschiedlicher α, β -ungesättigter Fettsäuren durch Wasser-

[*] Prof. Dr. H. Simon und Dr. H. Hashimoto
Lehrstuhl für Organische Chemie
und Biochemie der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unterstützt. Herrn Dr. H. Günther und Fr. S. Klüpfel danken wir für die Zucht der Mikroorganismen.