

# Cobalt-katalysierte Pyridin-Synthesen aus Alkinen und Nitrilen

Von Helmut Bönnemann<sup>[\*]</sup>

Neue synthetische Methoden (23)

Lösliche Organo-Cobalt-Katalysatoren ermöglichen den selektiven Aufbau von substituierten Pyridinen unter milden Bedingungen in einer Stufe: Aus Nitrilen und Alkinen werden wahlweise mono-, di- und trisubstituierte Pyridine sowie mehrkernige Derivate wie Bipyridyle mit hohen Umsätzen und Ausbeuten erhalten.

## 1. Einleitung

In den letzten 15 Jahren haben Übergangsmetall-Homogenkatalysatoren auf dem Gebiete der Olefin-Chemie eine große Zahl begehrter Kohlenwasserstoffe aus einfachen Synthese-Bausteinen zugänglich gemacht. In vielen Fällen konnte dabei der Zusammenhang zwischen der Struktur der Katalysatoren und ihrer Wirkungsweise weitgehend aufgeklärt werden (vgl. [1, 2]). Im Gegensatz dazu gibt es über metall-katalysierte Heterocyclen-Synthesen erst verhältnismäßig wenige Untersuchungen<sup>[3]</sup>. Dies ist verständlich, denn sehr viele Metall-Katalysen werden blockiert, sobald polare Heteroatome wie Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel im Substrat zugegen sind.

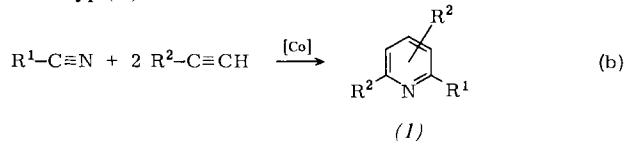
Aufbauend auf dem Befund, daß der Stör-Einfluß polarer Gruppen auf Cobalt als Zentralatom in der homogenen Katalyse offensichtlich sehr gering ist<sup>[4]</sup>, wurden heterofunktionelle Substrate an Organocobalt-Katalysatoren umgesetzt.

Als „Modellreaktion“ für systematische Untersuchungen über die Verwendungsmöglichkeiten löslicher Cobalt-Katalysatoren in der Heterocyclen-Synthese wurde die Cyclotrimerisation von Alkinen zu Benzol-Derivaten gewählt [Gl. (a)].



Diese in vielen Varianten studierte und seit langem bekannte Umsetzung – eine geradezu klassische metall-katalysierte organische Reaktion – gelingt mit vielen Übergangsmetall-Systemen, z. B. Carbonylen, Metallocenen und selbst einfachen Salzen (vgl. [5–8]). Als eines der wirksamsten Katalysatormetalle in Gl. (a) wurde Cobalt ermittelt.

Bereits bei den ersten Versuchen, Cobalt zur Heterocyclen-Synthese zu verwenden, wurde beobachtet, daß sich in der Standard-Cyclisierung [Gl. (a)] eine  $\text{C}\equiv\text{C}$ - durch eine  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung ersetzen läßt: Die gemeinsame Umsetzung von Alkinen mit Nitrilen an Cobalt-Katalysatoren lieferte in homogener Phase als katalytisches Hauptprodukt Pyridin-Derivate vom Typ (1).



Eine Überprüfung der Anwendungsbreite ergab rasch, daß sich Gl. (b) als neuer, katalytischer Darstellungsweg für Pyridin-Derivate allgemein eignet<sup>[9, 10]</sup>.

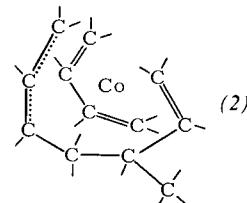
Bevor auf die präparativen Möglichkeiten eingegangen wird, sollen die Katalysatoren vorgestellt werden.

## 2. Übersicht über die verwendeten Organocobalt-Systeme

### 2.1. Definierte Organocobalt-Komplexe

Für die Pyridin-Synthese läßt sich zunächst eine Reihe von „vorgefertigten“ Organocobalt-Komplexen verwenden.

Sehr glatt verläuft die Umsetzung allgemein an *Allylcobalt-Systemen*, über deren Darstellung und Eigenschaften bereits an anderer Stelle<sup>[11]</sup> berichtet wurde. Ein typisches Beispiel dieser Katalysatorklasse ist Butadien(5-methylheptadienyl)cobalt (2)<sup>[12]</sup>. Die organischen Bestandteile der Verbindung (2) gehen sämtlich auf Butadien zurück.



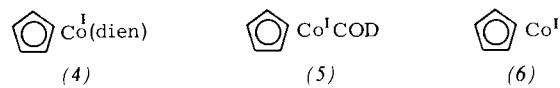
Der rote, kristalline Komplex (2) bildet sich bei der Reduktion einer Lösung von Cobalt(II)-chlorid und Butadien in Ethanol bei  $-30^\circ\text{C}$  mit  $\text{NaBH}_4$ . Zwei Butadieneinheiten haben sich zu einer methylsubstituierten  $\text{C}_7$ -Kette verknüpft, die über das  $\pi$ -Allyl-System und die terminale Vinylgruppe an das Cobaltatom gebunden ist. (2) ist thermisch empfindlich und muß in reiner Form unterhalb  $-30^\circ\text{C}$  aufbewahrt und gehandhabt werden.

Für praktische Zwecke in der Katalyse besser geeignet sind die bei  $20^\circ\text{C}$  haltbaren 1,5-Cyclooctadien(cyclooctenyl)cobalt-Komplexe (3a) und (3b), die aus Cobalsalzen und 1,5-Cyclooctadien (COD) durch Reduktion mit Triethylaluminium<sup>[13]</sup> oder Metallen<sup>[14]</sup> oder durch elektrochemische Reduktion<sup>[15]</sup> zugänglich sind.



Die  $\sigma$ -Form (3a) und das  $\pi$ -Isomer (3b) wirken bei der Pyridin-Synthese mit gleicher Selektivität.

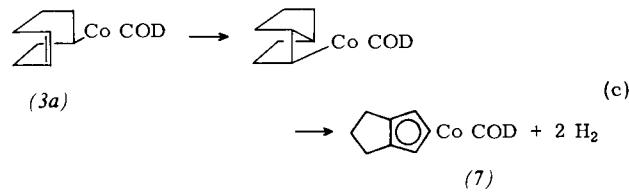
Eine wichtige Rolle bei katalytischen Umsetzungen gemäß Gl. (b) spielen Cyclopentadienylcobalt(I)-Systeme, da die  $\pi$ -Cyclopentadienylgruppe den Komplex thermisch erheblich stabilisiert.



Zu diesem Verbindungstyp (4) mit  $\text{CpCo}$ -Rumpfkomplex (6) ist auch (7) zu rechnen, das gemäß Gl. (c) durch intramole-

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Bönnemann  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim/Ruhr

kulare Ringabschnürung und Abspaltung von Wasserstoff aus (3a) erhalten wird. (7) kann auch aus der  $\pi$ -Form (3b) dargestellt werden<sup>[15]</sup>.

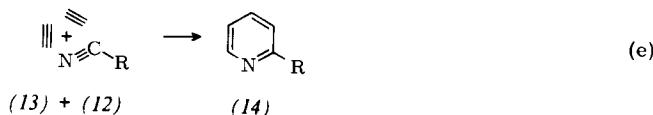


Diamagnetische Cobalt(I)-Komplexe mit einer durch End- und Dien-Systeme stabilisierten Zentraleinheit (6) sind in zahlreichen Varianten bekannt<sup>[16-20]</sup> und durchweg leicht zugänglich. Nach unseren bisherigen Erfahrungen sind unabhängig von der Art des stabilisierenden Olefin-Liganden sämtliche Systeme mit einer Zentraleinheit vom Typ (6) in der Pyridin-Synthese katalytisch wirksam.

Diese Reihe „vorgefertigter“ Cobalt-Katalysatoren für die Pyridin-Synthese ließe sich wesentlich verlängern: Voraussetzung ist lediglich, daß die Komplex-Liganden ganz oder teilweise durch Nitril oder Alkin vom Metall verdrängt werden, wobei die eigentlich aktive Cobalt(I)-Spezies freigesetzt und die Katalyse eingeleitet wird. In diesem Sinne läßt sich auch Cobaltocen verwenden<sup>[21, 22]</sup>, aus dem sich gemäß Gl. (d)

## **2.2. In situ erzeugte Katalysatoren**

Die Pyridin-Synthese aus Alkinen und Nitrilen [Gl. (e)] lässt sich mit besonderem präparativen Vorteil als „Eintopfreaktion“ durchführen, wobei die Cobalt-Katalysatoren *in situ* erzeugt werden<sup>[9, 10]</sup>.

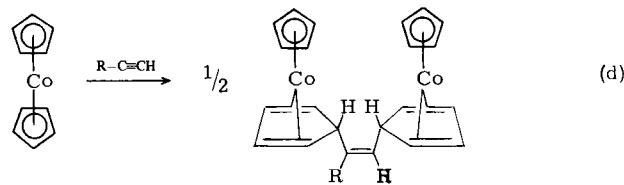


Vor dem Start der Katalyse löst oder suspendiert man eine kleine Menge eines geeigneten Cobaltsalzes im Substrat-Gemisch und setzt gegebenenfalls ein Lösungsmittel zu. Der nächste Schritt besteht in der Aktivierung mit Reduktionsmitteln, wobei die Anionen vom Cobalt entfernt und die freiwerdenden Koordinationsstellen mit Substrat-Molekülen besetzt werden. Als Reduktionsmittel besonders geeignet sind im allgemeinen Metalle der 1. bis 3. Hauptgruppe sowie deren Hydrid- oder Alkylverbindungen. Reicht die Komplexbindung mit den Substraten zur Stabilisierung des Cobaltatoms in Lösung nicht aus, so können vor dem Reduktionsschritt zusätzlich „Stabilisatoren“ zugesetzt werden. Als stabilisierende Komplexbildner

Tabelle 1. In situ erzeugte Katalysatoren für die Pyridin-Synthese [Gl. (e)].

Nr.	$\text{CoX}_n/\text{Metall}$	Nr.	$\text{CoX}_n/\text{MH}$	Nr.	$\text{CoX}_n/\text{MR}$
(9a)	$\text{CoCl}_2/\text{Li}$ [a]	(10a)	$\text{CoCl}_2/\text{LiH}$	(11a)	$\text{CoCl}_2/\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$
(9b)	$\text{CoCl}_2/\text{Na}$ [b]	(10b)	$\text{CoCl}_2/\text{LiAlH}_4$	(11b)	$\text{CoCl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{MgX}$
(9c)	$\text{CoCl}_2/\text{Mg}$ [c]	(10c)	$\text{CoCl}_2/\text{NaBH}_4$	(11c)	$\text{Co}(\text{acac})_3/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$
(9d)	$\text{Co}(\text{acac})_3/\text{Mg}$ [c]	(10d)	$\text{Co}(\text{OAc})_2/\left\{\begin{array}{l} \text{Co}(\text{acac})_2/ \\ \text{Co}(\text{HCO}_2)_2 \end{array}\right\}\text{NaBH}_4$	(11d)	$\text{Co}(\text{acac})_2/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlO}\text{C}_2\text{H}_5$

[a] Reduktion in Gegenwart des Nitrils (12); Acetylen (13) wird nachträglich zugegeben. [b] Nachträgliche Zugabe des Nitrils (12). [c] Mit Iod aktiviert.



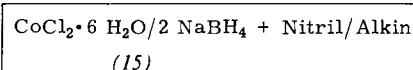
im aktivierenden Primärschritt ein System mit der essentiellen Rumpf-Struktur (6) bildet<sup>[21]</sup>.

Ähnliches gilt auch für die phosphan-modifizierten Cobalt-(III)-Komplexe (8), an denen Yamazaki und Wakatsuki während unserer Arbeiten mit phosphanfreien Systemen bereits 1973 Pyridin-Derivate erhielten<sup>[23]</sup>.

In (8) sind bereits zwei Acetylenmoleküle verknüpft und mit dem Cobalt zu einem Fünfring zusammengelagert. Die

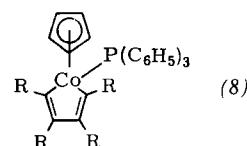
eignen sich besonders cyclische Olefine (z. B. das chelatisierende 1,5-Cyclooctadien). Anders als z. B. bei Ziegler-Katalysatoren hat die Organometall-Komponente hier lediglich die Funktion eines Reduktionsmittels. Sie ist jedoch kein integraler Katalysator-Bestandteil und somit für die eigentliche katalytische Reaktion ohne Bedeutung. Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Cobaltsalze, z. B.  $\text{CoCl}_2$ , können in wasserhaltiger Form eingesetzt werden. Die Verwendung von Schutzgas sowie zusätzlichen stabilisierenden Liganden, z. B. Phosphanen, ist bei dieser Arbeitsweise nicht erforderlich. Für Laboratoriumszwecke hat sich das System (15) besonders bewährt:



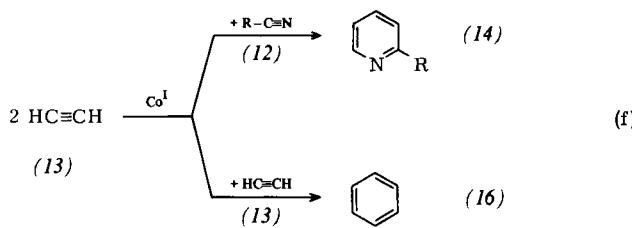
### 3. Katalytische Synthese von 2-substituierten Pyridinen

Aus Carbonsäurenitrilen (12) und Acetylen (13) lassen sich 2-substituierte Pyridine vom Typ (14) nach Gl. (e) an den „vorfabrizierten“ Organocobalt-Katalysatoren (Abschnitt 2.1) in Lösung glatt erhalten. Während die Nitrile (12) katalytisch praktisch ausschließlich zu den Pyridin-Derivaten (14) umgesetzt werden, geht die Alkin-Komponente am Cobalt ohne besondere Maßnahmen stets in gewissem Umfang in



Synthese von (8) ist nach Angaben der japanischen Autoren allerdings mühselig, so daß auch sie später einfachen Organocobalt-Komplexen wie Cobaltocen als Katalysatoren den Vorzug gaben<sup>[21, 23c]</sup>.

Benzol-Derivate (16) über<sup>[\*]</sup>. Das Zahlenverhältnis von heterocyclischen zu carbocyclischen Produkten, (14):(16), von dem der präparative Wert der Synthese abhängt, wird zugunsten von (14) verschoben, wenn man Nitril (12) im Überschuß anwendet.



Läßt man die Katalyse [Gl. (f)] bei ständigem Überangebot an Nitril ablaufen und dosiert die stöchiometrisch erforderliche Alkinmenge so, daß die stationäre Konzentration an C≡C-Bindung möglichst gering bleibt, lassen sich die Heterocyclen (14) in Ausbeuten von über 90 % ohne nennenswerte Bildung der Nebenprodukte (16) erhalten. Man legt ca. 1 Mol-% Katalysator zweckmäßig in reinem Nitril gelöst vor, wobei ohne Metall-Abscheidung braune Lösungen entstehen, die in einen V4A-Autoklaven eingesaugt werden. Bei 20°C preßt man 11 bar Acetylen auf<sup>[\*\*]</sup>. Im Laufe einer Stunde erwärmt man auf 120–130°C, wobei der Druck auf ca. 9 bar fällt. Anschließend erhöht man den Druck auf ca. 16 bar und ergänzt laufend das verbrauchte Acetylen. Nach ca. zwei Stunden ist die stöchiometrisch erforderliche Menge Acetylen aufgenommen und die katalytische Reaktion [Gl. (e)] vollständig abgelaufen. Mit dieser modifizierten Arbeitsweise sind 2-substituierte Pyridine (14) katalytisch ausgezeichnet zugänglich (Tabelle 2). Pro mol Cobalt und Stunde bilden sich z. B. an den Katalysator-Systemen (3), (5) oder (11) zwischen 100 und 400 mol (14).

Wie an Gl. (f) diskutiert wurde, läßt sich die Produktselektivität des Cobalt-Katalysators bezüglich (14) oder (16) durch Wahl der Nitril/Alkin-Verhältnisse beeinflussen. Dieser Be-

Tabelle 2. Nach Gl. (e) erhaltene 2-substituierte Pyridine (14) [Katalysator: (11) oder (5); Reaktionstemperatur: 120–130°C; praktisch vollständiger Umsatz; destillative Aufarbeitung].

R	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	M <sup>+</sup> (m/e)	Produkt bekannt gemäß Lit.
CH <sub>3</sub>	93	129/760	1.5005	93	[25–42]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	96	150/760	1.4968	107	[25, 31, 32, 36, 43–46]
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	89	188/760	1.4892	135	[32, 36, 47–49]
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	97	104/17	1.4834	149	[32, 50]
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	96	111/15	1.4837	163	[32]
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	98	122/13	1.4852	177	[32]
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	96	109/8	1.4830	191	
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	95	105/1.5	1.4866	205	[51–53]
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	91	125/0.01	1.4810	219	
C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	96	166/7	1.4807	233	
CH=CH <sub>2</sub>	78	50–60/13		105	[39, 43, 44, 54–64]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	89	146/16	1.6182	155	[39, 57, 65–68]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	94	147/15	1.5781	169	[29, 31, 69–72]

[a] Von der jeweiligen Hauptfraktion liegen zusätzlich IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren vor.

[\*] Die pauschale Angabe von Vollhardt, die Cocyclisierung von Monoacetylenen mit Nitrilen führt zu „komplizierten Mischungen“ [132], ist jedoch unzutreffend und beruht offensichtlich auf einer Fehlinterpretation der von uns [10, 24] und von Wakatsuki [21, 23] mitgeteilten Ergebnisse.

[\*\*] Beim Arbeiten mit Hochdruck-Acetylen (>3 bar!) sind spezielle Sicherheitsvorschriften zu beachten (vgl.: „Technische Regeln Acetylen (TRAC)“).

fund legte die Vermutung nahe, daß die Produktselektivität in Gl. (f) durch zusätzlich am Cobalt komplexierte Liganden gesteuert werden könnte. Ferner könnte die katalytische Reaktion in stark polaren, zur Koordination an Übergangsmetalle befähigten Lösungsmitteln, z. B. Tetrahydrofuran, Alkoholen oder Aminen, möglicherweise einen Steuerungseffekt zeigen. Aus mehreren vergleichenden Versuchsreihen geht jedoch hervor, daß

1. die Produktselektivität unabhängig vom Katalysatortyp ist; geprüft wurden (2) bis (4) sowie (8) bis (11);
2. Phosphane, Arsane sowie Lewis-Säuren keinen Einfluß zeigen<sup>[\*]</sup>;
3. stark koordinierende Lösungsmittel, z. B. cyclische Ether, Chlorkohlenwasserstoffe, Amine oder Alkohole die Reaktionsgeschwindigkeit in Gl. (f) verringern, das Produktverhältnis (14):(16) jedoch nicht verändern.

Aus diesen Befunden läßt sich schließen, daß die Selektivität des Cobalt-Katalysators in Gl. (f) ausschließlich einer „Substratsteuerung“ unterliegt.

Um die molekulare Aktivität („turnover number“) löslicher Organocobalt-Katalysatoren, gemessen in mol Pyridin-Derivat pro mol Cobalt und Stunde, in Abhängigkeit vom Katalysatortyp vergleichen zu können, führten wir die Standard-Reaktion Gl. (e) bei 130°C und 13 bar Acetylen unter einheitlichen Arbeitsbedingungen mit verschiedenen Katalysatoren durch. Das Ergebnis dieses Vergleichs ist in Tabelle 3 zusammengefaßt.

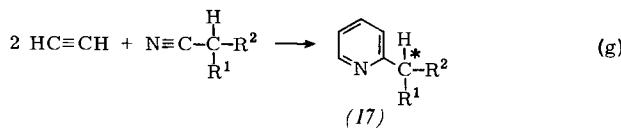
Tabelle 3. Effektivität verschiedener Katalysatortypen bei der Umsetzung nach Gl. (e) [130°C/13 bar Acetylen, R = Phenyl]. Sobald die Acetylenaufnahme drastisch abnahm, wurde die Katalyse abgebrochen und aufgearbeitet.

Katalysatortyp	Umsatz von RCN [%]	mol (14) mol CO·h
(10d)	93	595
(11c)	96	621
(11d)	94	640
(15)	94	590
(9a)	95	595
(5)	97	618
(3b)	94	580
(2)	92	400
(8)	90	120
Cp <sub>2</sub> Co	92	12
CpCo(CO) <sub>2</sub> [73]	40	2

Aus Tabelle 3 ist der hemmende Effekt von Carbonyl- und Phosphangruppen auf die Katalyse [Gl. (e)] klar abzulesen. Die besten Katalysatoren sind *in situ* reduzierte Systeme sowie Organocobalt(I)-Verbindungen mit Cyclopentadienylcobalt-Rumpfkomplexen.

Angeregt durch einen ersten Bericht<sup>[74]</sup> über unsere neue, katalytische Synthese 2-substituierter Pyridine übertrug Botteghi das Verfahren auf die katalytische Synthese analoger, optisch aktiver Derivate<sup>[75]</sup>. So lieferte das nach klassischen Methoden leicht zugängliche, optisch reine sec-Butynitril bei der Cyclisierung mit Acetylen oberhalb 7 bar bei 140°C mit dem Katalysator (5) in über 90 % Ausbeute das entsprechende optisch aktive 2-sec-Butylpyridin (17). (S)-(+)-(17) entstand beispielsweise in 96 % optischer Reinheit.

[\*] Bei Zusatz von mehr als zwei Molekülen Phosphan, Arsan sowie CO oder Isocyanid pro Cobaltatom wird der Katalysator lediglich blockiert.



Als bisher einziges Verfahren zur selektiven Synthese von 2-substituierten Pyridinen könnte die cobalt-katalysierte Reaktion von Nitrilen mit Acetylen [Gl. (e)] auch technische Bedeutung erlangen. Von besonderem Interesse in diesem Zusammenhang ist 2-Picolin(2-Methylpyridin), das hauptsächlich zur Produktion von 2-Vinylpyridin dient.

2-Vinylpyridin, das gemäß Tabelle 2 aus Acetylen und Acrylnitril auch direkt zugänglich ist, wird technisch als Komponente eines terpolymeren Haftvermittlers in der Reifenindustrie verwendet. Außerdem wird es als Comonomer bei der Polymerisation von Acrylnitril eingesetzt, um die Färbeeigenschaften von Acrylfasern zu verbessern.

#### 4. Katalytische Synthese von Lutidinen

Verwendet man zwei Alkine [Gl. (h)], lässt sich die Reaktion nach Gl. (e) auch als Misch-Cyclotrimerisation durchführen. So ergibt beispielsweise die gemeinsame Umsetzung von Acetylen, Propin und Acetonitril am Katalysator (5) neben 2-Methylpyridin und isomeren Trimethylpyridinen eine Mischung von Dimethylpyridinen (Lutidinen) (18).

Tabelle 4. Nach Gl. (h) erhaltene Lutidine (18) und Ethylmethylpyridine [Katalysator: (5)].

Pro- dukte	Isomeren- verteilung [%] [a]	Ausb. [%] [b]	Kp [°C/Torr]	nD	M <sup>+</sup> (m/e)	Produkte bekannt gemäß Lit.
(18a)	65	33	143/770	1.4953 <sup>25</sup>	107	[31–33, 76–78]
(18b)	28		159/760	1.4984 <sup>25</sup>		[31–33, 45, 46, 76, 79–82]
(18c)	7		160/760	1.5057 <sup>20</sup>		[32, 33, 45, 46, 80–83]
2-Ethyl-6-methylpyridin	65	31	160/760	1.4941 <sup>16</sup>	121	[45, 46, 80, 82, 84]
2-Ethyl-4-methylpyridin	35		173/748			[45, 82, 85, 86]

[a] Laut Gaschromatographie. [b] Identifizierung  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch, Trennung gaschromatographisch.

Die katalytische Reaktion verläuft hingegen nicht selektiv zu Lutidinen: Wie sich aus Tabelle 4 ablesen lässt, entsprechen die gefundenen Ausbeuten an katalytisch nach Gl. (h) gebildeten Lutidinen der statistisch zu erwartenden Verteilung.



Ein breites Anwendungsgebiet für die katalytische Einstufen-Synthese eröffnet sich auf dem Gebiete der trisubstituierten Pyridine vom Typ (19) und (20). Sie können nach Gl. (i) bei ca. 130°C an Cobalt-Komplexen vom Typ (4) oder an in situ erzeugten Katalysatoren, z. B. (9), (10), (11) oder (15), mit hohen katalytischen Umsatzzahlen synthetisiert werden.

Die Umsetzung terminaler Alkine führt katalytisch stets zu zwei isomeren Pyridin-Derivaten: Als Hauptprodukt entsteht der symmetrisch substituierte Typ (19), mit etwa 30 % relativer Ausbeute der asymmetrische Typ (20). Die Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  lassen sich in breitem Rahmen variieren und frei kombinieren. Als Nitril-Komponenten kommen Alkylderivate beliebiger Kettenlänge, aber auch Arylverbindungen in Frage, was in einem Schritt zu Phenylpyridinen führt.

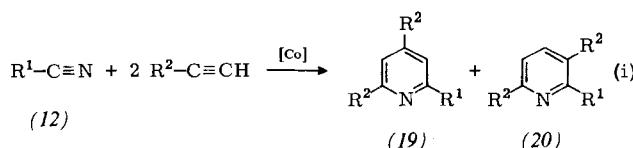
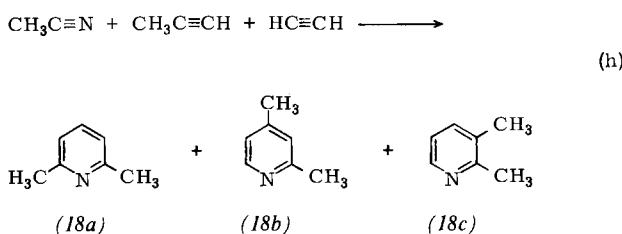


Tabelle 5. Nach Gl. (i) erhaltene trisubstituierte Pyridine (19) und (20) [Katalysator: (4), (9)–(11) oder (15); Reaktionstemperatur ca. 130°C; destillative Aufarbeitung].

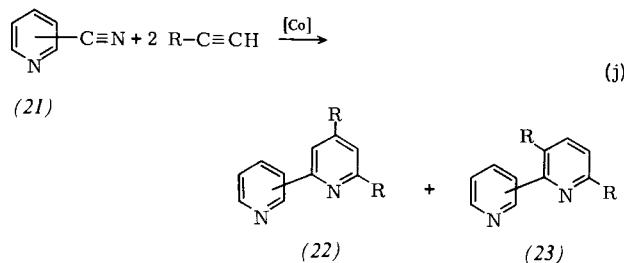
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Isomerenverteilung [a]		Trennung oder Identifizierung	Ausb. [%] [b]	K <sub>p</sub> [°C/Torr] [c]	F <sub>p</sub> [°C] [d]	M <sup>+</sup> (m/e)	Produkte bekannt gemäß Lit.
		(19)	(20)					(19)	(20)
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	61	39	GC	71	174–179/760		121	[45, 46, 80–82, 88–93] [45, 46, 80–82, 84]
CH <sub>3</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	69	31	GC	58	84–96/10 <sup>-4</sup>		233	
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80	20	<sup>1</sup> H-NMR	62	170–190/10 <sup>-4</sup>	56	245	[94, 95]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	75	25	GC	84	69–73/13		135	[96]
				<sup>1</sup> H-NMR					
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	65	35 <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H-NMR	55	180–210/10 <sup>-4</sup>		259	
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	60	40	GC	62	47–61/10 <sup>-4</sup>			
CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	71	29	<sup>1</sup> H-NMR	85	81/12		133	[97–99]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	68	32	GC	54	85–95/10 <sup>-4</sup>		183	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	77	23	GC	51		138	307	[68, 87, 100, 101]

[a] Bei  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Analysen wurde die Isomerenverteilung aus den Intensitätsverhältnissen der jeweils für eine Struktur charakteristischen Signale bestimmt. [b] Bezogen auf umgesetztes Alkin, nicht optimiert. [c]  $K_p$  des Isomerengemisches. [d]  $F_p$  des Isomerengemisches; Reinigung durch Säure-Base-Trennung.

Dies erscheint besonders bemerkenswert, da bislang keine allgemeine Methode zur Herstellung von Phenylpyridinen zur Verfügung stand (vgl. z. B. [97]). Die bisher erarbeiteten Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

## 6. Katalytische Synthese von Bipyridylen

Auch mehrkernige Pyridin-Derivate lassen sich am Cobalt katalytisch in hohen Ausbeuten darstellen<sup>[24]</sup>. Ausgehend von den leicht zugänglichen Pyridincarbonitriilen (21) gelangt man mit terminalen Alkinen zu den Bipyridylen (22) und (23) [Gl. (j)].



Mit Acylen als Alkin-Komponente erhält man jeweils die Grundkörper dieser Reihe, z. B. 2,2'-Bipyridyl. An einer Cobaltmatrize z. B. vom Typ (5) können bis zu 350 katalytische Zyklen entsprechend Gl. (j) ablaufen. Substituierte Alkine liefern jeweils zwei Stellungsisomere, wobei der Typ (22) im allgemeinen überwiegt. Die Verbindungsklasse der an beiden Pyridinringen unterschiedlich substituierten Bipyridyle (22) und (23), die klassisch bislang nicht zugänglich war, könnte ein gewisses Interesse für die Synthese von Übergangsmetall-Bipyridyl-Komplexen erlangen. Tabelle 6 zeigt einige typische Beispiele.

Von besonderem industriellem Interesse ist die neue Synthese für 2,2'-Bipyridyl. Das Quaternärisierungsprodukt aus Bipyridyl und 1,2-Dibromethan gehört zu den im großen Maßstab produzierten Herbiziden.

## **7. Katalytische Umsetzung von $\alpha,\omega$ -Dinitrilen mit Alkinen**

Das Verfahren nach Gl. (j) ist auch auf  $\alpha,\omega$ -Dinitrile (24) anwendbar. Aus den bifunktionellen Ausgangsstoffen (24) mit beliebigen Zwischengliedern Z erhält man die Bis(2-pyridyl)-Derivate (25), (26) und (27). Die Reaktion läuft stufenweise ab: Im ersten Schritt bilden sich die Monopyridyl-Derivate (28) und (29), deren Cyanogruppe im zweiten Schritt mit weiterem Alkin reagiert [Gl. (k)].

Wie Tabelle 7 zeigt, lassen sich die sonst nur schwer erhältlichen oder unbekannten Oligomethylendipyridine (25)–(27) in guten Ausbeuten erhalten, wobei pro Cobaltatom der Katalysatoren (5) oder (14) bis zu 450 Cyclisierungsschritte erzielt werden.

Bricht man die katalytische Reaktion gemäß Gl. (k) bei Umsätzen von ca. 25 % Dinitril ab, so lassen sich Monopyridyl-Derivate vom Typ (30) ohne Schwierigkeiten in präparativem Maßstab gewinnen [Gl. (l); vgl. Tabelle 8].

Wie in Gl. (1) angedeutet, lässt sich die Cyanoverbindung (30) leicht in die Säure (31) oder reduktiv in das Amin (32) umwandeln.

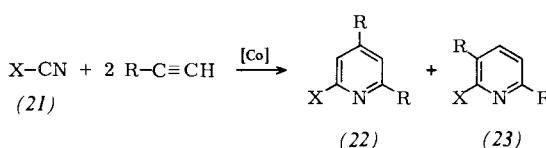
## **8. Katalytische Synthese pentasubstituierter Pyridine; Synthese von Derivaten mit funktionellen Gruppen**

Pyridin-Derivate mit höherem Substitutionsgrad lassen sich ebenfalls an Cobalt katalytisch gewinnen: Nach Gl. (m) erhält man z. B. aus 2-Butin oder Diphenylacetylen mit Nitrilen pentasubstituierte Pyridine (33) (Tabelle 9).

Wie sich im Verlauf unserer Untersuchungen herausstellte, ist die cobalt-katalysierte Pyridin-Synthese keineswegs auf Carbonsäurenitrile beschränkt. Selbst weitgehende Abwandlungen der Cyanokomponente bei der Pyridin-Synthese werden von Cobalt-Katalysatoren des Typs (5), (15) und (4) toleriert. Aus monomerem Cyanamid<sup>[\*]</sup> erhält man an den genannten Katalysator-Systemen entsprechend Gl. (n) katalytisch 2-Aminopyridine (34).

[\*] Monomeres Cyanamid wird in mehreren Handelsformen von den Süddeutschen Kalkstickstoffwerken AG, D-8223 Trostberg, angeboten.

Tabelle 6. Nach Gl. (j) erhaltene Bipyridyl-Derivate (22) und (23) [Katalysator: z. B. (5); Reaktionstemperatur: 120–130°C; praktisch vollständiger Umsatz; destillative Aufarbeitung].



X	R	Isomeren-Verteilung [a] (22) : (23)	Ausb. [%]	Hauptfraktion	$M^+$ (m/e)	Produkte bekannt gemäß Lit.
				K <sub>p</sub> [°C/Torr]	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	
2-Pyridyl	H		95	273/760	156	[102–123]
	CH <sub>3</sub>	72 : 28	91	122/10 <sup>-3</sup>	1.589	184
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	69 : 31	79	120/10 <sup>-4</sup>		308
3-Pyridyl	H		92	286/760	156	[105–109]
	CH <sub>3</sub>	62 : 38	94	123/10 <sup>-3</sup>	1.589	184
4-Pyridyl	H		93	281/760	156	[109, 124, 125]
	CH <sub>3</sub>	54 : 46	90	125/10 <sup>-3</sup>	1.589	184

[a]  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch bestimmt.

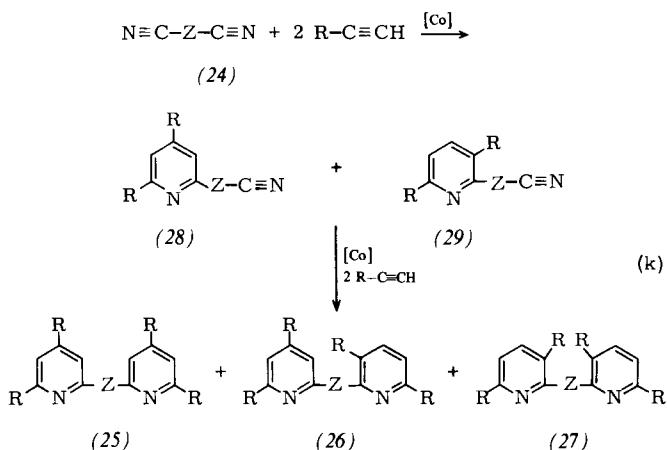


Tabelle 7. Nach Gl. (k) erhaltene 2,2'-Oligomethylendipyridine und 2,2'-(1,4-Phenylene)dipyridin (25)–(27) [Katalysator: z. B. (5); Reaktionstemperatur: 140–150°C; praktisch vollständiger Umsatz; destillative Aufarbeitung].

Z	R	Ausb. [%]	Hauptfraktion Kp [°C/Torr]	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	M <sup>+</sup> (m/e)	Produkte bekannt gemäß Lit.
—CH <sub>2</sub> —	CH <sub>3</sub>	72 [a]	90/10 <sup>-3</sup>		170	
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	70 [a]	160/10 <sup>-4</sup>		474	
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	H	97	105–110/0.5	1.578	184	[126, 127]
	CH <sub>3</sub>	94	143–146/0.1		240	[126]
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	83	170/10 <sup>-4</sup>		488	
	H	92	135/25		198	[127]
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	CH <sub>3</sub>	96	155/0.1		254	
	H	98	125/0.2		212	[127]
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	CH <sub>3</sub>	90	160/0.1		268	
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	86	178/10 <sup>-4</sup>		516	
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> —	H	92	126/10 <sup>-3</sup>		226	[127]
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	81	189/10 <sup>-4</sup>		530	
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> —	H	97	128/10 <sup>-3</sup>		240	[127]
	CH <sub>3</sub>	92	137/10 <sup>-4</sup>		296	
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> —	H	92	138/10 <sup>-3</sup>	1.536	254	[127]
	CH <sub>3</sub>	94	160/10 <sup>-3</sup>		310	
1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	79	230/10 <sup>-4</sup>		558	
	H	90	100/10 <sup>-4</sup>		268	[127]
	CH <sub>3</sub>	96	122/10 <sup>-4</sup>		324	
			230/2·10 <sup>-3</sup>		232	[128]

[a] Als Nebenprodukt entsteht in präparativ interessanter Ausbeute 4-Amino-2,6-bis(cyanomethyl)-5-pyrimidincarbonitril.

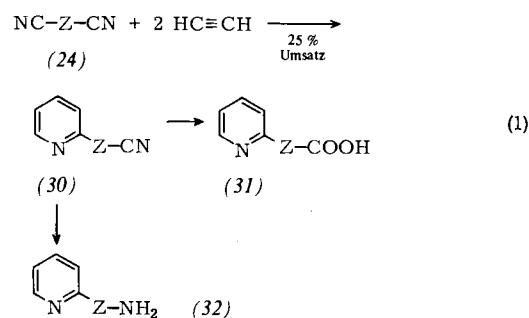
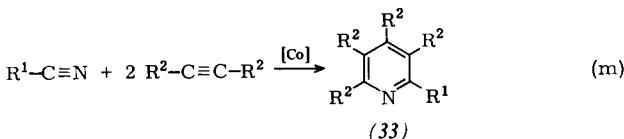


Tabelle 8. Nach Gl. (k) bei 25proz. Umsatz des Dinitrils (24) erhaltene  $\omega$ -(2-Pyridyl)alkannitrile (28) und (29) [Katalysator: z. B. (5); Reaktionstemperatur: 80–90°C; destillative Aufarbeitung].

Z	R	Isomeren-Verteilung [a]		Ausb. [%]	Hauptfraktion		M <sup>+</sup> (m/e)
		(28)	(29)		Kp [°C/Torr] [b]	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	CH <sub>3</sub>	72	28	79	96–98/2	1.518	160
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —	CH <sub>3</sub>	70	30	81	95–97/1	1.519	174
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	CH <sub>3</sub>	71	29	89	135–138/0.4	1.489	188
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> —	CH <sub>3</sub>	72	28	83	142–145/0.5	1.484	216
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> —	CH <sub>3</sub>	77	23	84	150–152/0.2	1.463	244
—CH <sub>2</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	69	31	59	170–185/10 <sup>-4</sup>		270
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	72	28	68	177–196/10 <sup>-4</sup>		312
—CH <sub>2</sub> —CH=CH—CH <sub>2</sub> —	CH <sub>3</sub>	74	26	78	90–99/10 <sup>-4</sup>		186
1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	62	38	85	110–120/10 <sup>-4</sup>		208

[a]  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. [b] Kp der Isomerenmischung.

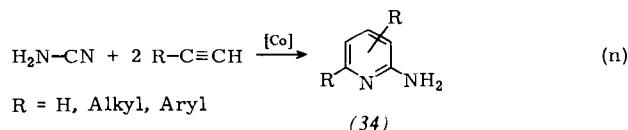
Aminopyridine vom Typ (34) (Tabelle 9) besitzen erhebliches präparatives Interesse, können jedoch im allgemeinen nur in mehreren Synthesestufen durch Substitution von vorgebildeten Pyridinringen dargestellt werden (vgl. dazu <sup>[130]</sup>).



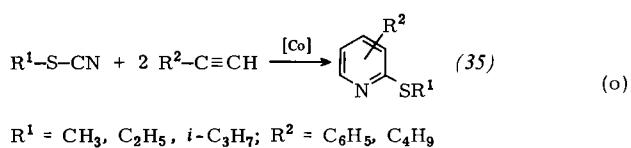
$R^1 = CH_3, C_2H_5$  etc.;  $R^2 = CH_3, C_6H_5$  etc.

Durch katalytische Cyclotrimerisations-Reaktionen sind nach einer Modifikation von Gl. (m) auch Pyridinringe mit

Etherfunktionen (36) zu gewinnen, die für pharmazeutische Anwendungen wichtig sind (Tabelle 9).



Als Cyanokomponenten können auch Alkylthiocyanate verwendet werden; dabei entstehen in einer Stufe nach Gl. (o) die sonst nur schwer zugänglichen<sup>[135]</sup> Alkylthiopyridine



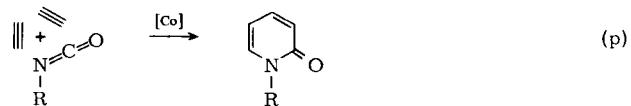
(35)<sup>[\*]</sup>. Während die meisten anderen Co<sup>I</sup>-Systeme schon nach wenigen Schritten durch Ausscheidungen freien Schwefels blockiert werden, so daß eine echte Katalyse nach Gl. (o) nicht ablaufen kann, lassen sich am Katalysator (5) in Toluol ca. 40 bis 50 mol (35)/mol (5) synthetisieren. Einige Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9. Pyridin-Derivate vom Typ (33) [Gl. (m)], (34) [Gl. (n)], (35) [Gl. (o)] und (36) [Modifizierung von Gl. (m)] [Aufarbeitung destillativ].

Produkt	Ausb. [%] [a]	Kp [°C/Torr] (Fp [°C])	$M^+ (m/e)$	Produkt bekannt gemäß Lit.
(33a)	77	57/10 <sup>-1</sup>	163	
(34a)	87	(95) [b, c]	246	
(35a)	78	153–159/10 <sup>-4</sup> [c]	277	
(35c)	83	160–167/10 <sup>-4</sup> [c]	291	
(35b)	85	170–178/10 <sup>-4</sup> [c]	305	
(36a)	85	67/12	123	[129]
(36b)	72		181	
(36c)	68 [b, c]		237	

[a] Bezogen auf umgesetzte Nitrilkomponente, nicht optimiert. [b] Reinigung durch Säure-Base-Trennung. [c] Isolierung des Isomerengemisches.

Kürzlich berichteten Hong und Yamazaki<sup>[131]</sup> über die katalytische Umsetzung von Acetylen-Derivaten mit Isocyanaten und Carbodiimiden. Als Katalysatoren dienten phosphan-substituierte Systeme vom Typ (8) und Cobaltocen.



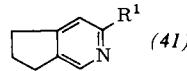
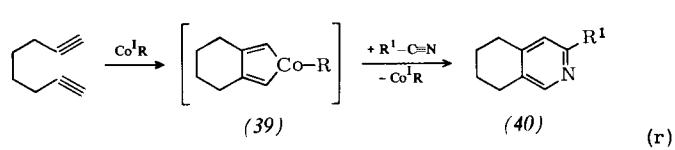
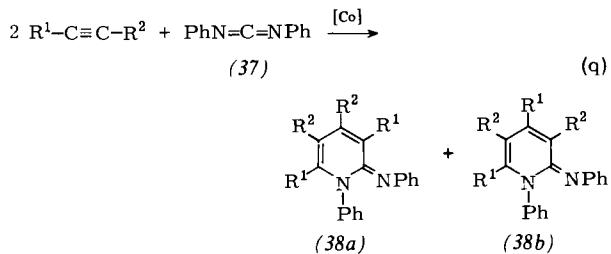
Mit gleichem Erfolg lassen sich Isocyanate mit Alkinen nach Gl. (p) katalytisch an unseren Katalysatoren (5) und (11) zu 2-Pyridonen umsetzen. Dabei werden pro Cobaltatom etwa 200 katalytische Schritte erreicht.

Aus Carbodiimiden wie (37) bilden sich katalytisch am Komplex (8) sowie an Cobaltocen die Imine (38) [Gl. (q)]<sup>[131]</sup>.

Eine recht interessante Variation wird durch Umsetzung von Acetylenen an CpCo<sup>I</sup>(dien)-Systemen (4) ermöglicht [Gl. (r)]. 1,7-Octadiin bildet am Cobalt in der allerdings nicht

[\*] Diese Variante wurde von Dr. G. S. Natarajan, Nagpur-Universität, Indien, bearbeitet, von 1974 bis 1976 DAAD-Gastwissenschaftler am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung.

faßbaren Zwischenstufe (39) zunächst intramolekular einen Cyclohexanring. In Gegenwart von überschüssigem Nitrit läuft am Cobalt ein zweiter Ringschluß ab, der mit ca. 60 % Ausbeu-



te zu Derivaten des Tetrahydroisochinolins (40) führt. Aus 1,6-Heptadiin erhält man analog Verbindung (41).

Die anellierten Pyridine (40) und (41) werden auch an CpCo(CO)<sub>2</sub> als Katalysator erhalten<sup>[132]</sup>.

## 9. Zum Ablauf der cobalt-katalysierten Pyridin-Synthese

An Katalysatoren, die CpCo<sup>I</sup>-Rumpfkomplexe (6) als Zentraleinheit enthalten, läßt sich die Produktbildung mit Hilfe eines Doppelzyklus (Abb. 1) verstehen. Der linke, durch starke Linien hervorgehobene Zyklus verdeutlicht die Hauptreaktion, deren katalytisches Produkt die Pyridin-Derivate sind;

der rechte Zyklus erläutert entsprechend die Bildung der carbocyclischen Nebenprodukte.

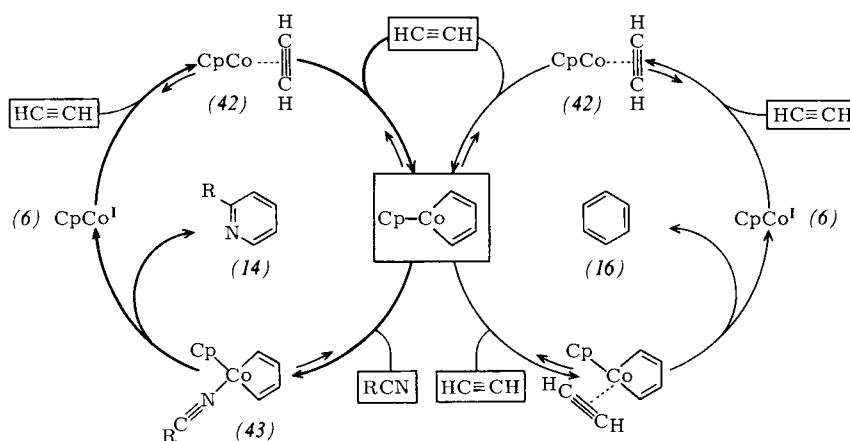


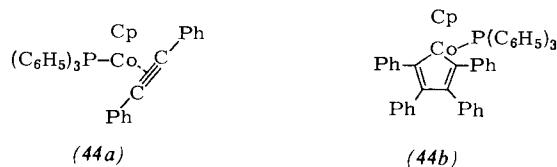
Abb. 1. Die cobalt(I)-katalysierte Reaktion von Alkin und Nitril [vgl. Gl. (f)].

Beide Zyklen gehen von einem  $\text{CpCo}^I$ -Rumpfkomplex (6) aus, der zunächst ein Acetylenmolekül unter Bildung von (42) komplext bindet. Diese koordinativ ungesättigte Spezies kann ein weiteres Acetylenmolekül aufnehmen, wobei unter Verknüpfung ein Cobaltcyclopentadien gebildet wird. Diese eingerahmte cobalthaltige Zwischenstufe ist eine Art „Dreh scheibe“ zwischen Pyridin- und Benzol-Zyklen.

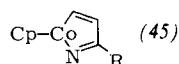
Der produktbildende Schritt der Katalyse besteht in der Einschiebung einer dritten Dreifachbindung. Im Falle des Nitrils (linker Zyklus) kommt man katalytisch über (43) zum Pyridin-Derivat (14); die Koordination eines dritten Acetylenmoleküls dagegen (rechter Zyklus) führt katalytisch zum Benzol.

Als Modellverbindungen für die in Abbildung 1 angegebenen Zwischenstufen können die phosphoran-stabilisierten Komplexe (44) herangezogen werden, über die Yamazaki et al. 1970 in einem anderen Zusammenhang berichteten<sup>[133]</sup>.

(44a) lässt sich mit der Spezies (42) vergleichen, während (44b) Ähnlichkeit mit der postulierten Zwischenstufe (43) hat [vgl. auch den Katalysator (8)].



Als Alternative zur eingerahmten zentralen Zwischenstufe in Abbildung 1 käme ein Intermediat vom Typ (45) in Betracht.



Ergebnisse aus kinetischen Untersuchungen<sup>[134]</sup> lassen jedoch erkennen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Pyridinbildung von der Nitrilkonzentration in der Reaktionsmischung unabhängig ist. Würde die katalytische Pyridinbildung über N-haltige Zwischenstufen vom Typ (45) ablaufen, so sollten hohe Nitrilkonzentrationen die katalytische Reaktion beschleunigen. Nach den bisher vorliegenden experi-

mentellen Befunden ist dies jedoch nicht der Fall, und Zwischenstufen vom Typ (45) sind somit sehr unwahrscheinlich.

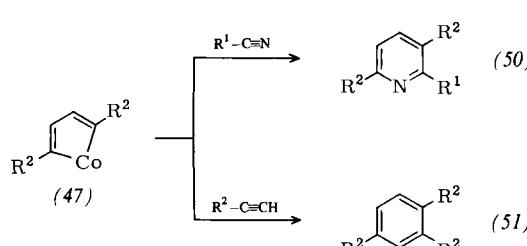
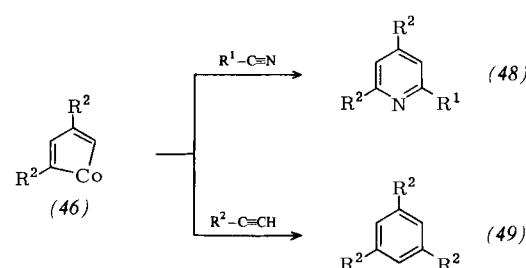
Die kinetischen Messungen ergaben ferner, daß die Reaktionsgeschwindigkeit für beide katalytischen Zyklen quadratisch von der Acetylenkonzentration abhängt.

Bietet man der in Abbildung 1 eingerahmten Zwischenstufe, die offenbar im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Katalyse entsteht, allerdings eine große stationäre Konzentration an Acetylen an, so schwingt die Katalyse zunehmend in den rechten Zyklus hinein, und die Benzolbildung gewinnt die Oberhand.

Zwei Charakteristika scheinen für den katalytischen Reaktionsablauf am Cobalt wesentlich zu sein:

1. Ein zirkulärer Wechsel der formalen Wertigkeit zwischen Cobalt(I) und Cobalt(III);
2. zirkuläre Wechsel der Koordinationszahlen und der Koordinationsgeometrien am Zentralatom.

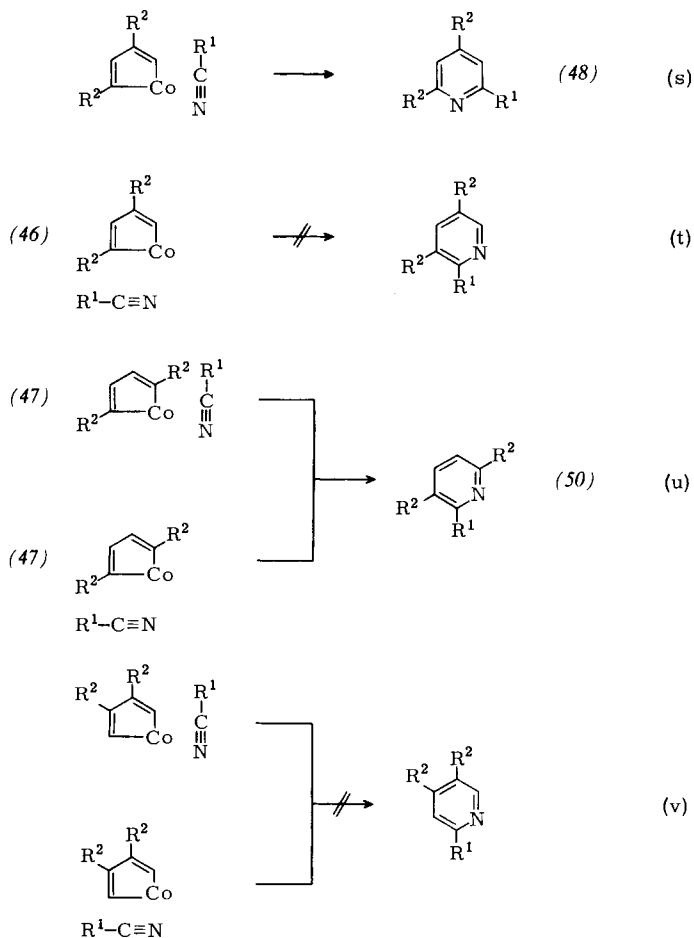
Unter Annahme des cobalt-haltigen Fünfrings als Zwischenstufe ist die Bildung der Stellungsisomere bei Verwendung terminaler Alkine ohne weiteres verständlich. Die Zwischenstufe (46) resultiert aus einer Schwanz-Kopf-Verknüpfung am Cobalt und liefert nach Einschiebung der dritten Dreifach-



$\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}^2 = \text{CH}_3$

bindung die Verbindungen (48) und (49) mit symmetrischem Substitutionsmuster. Die Zwischenstufe (47) geht aus einer Schwanz-Schwanz-Verknüpfung der Alkine am Cobalt hervor. Aus dieser Form entstehen die asymmetrisch substituierten Produkte (50) und (51).

Aus den durch Cobalt-Katalyse erhaltenen trisubstituierten Pyridinen lassen sich weitere Aussagen über den Reaktionsablauf am Cobalt ableiten, die in den Gleichungen (s) bis (v) schematisch dargestellt sind.



Die Einschiebung der C≡N-Dreifachbindung des Nitrils in die CoC-Bindung erfolgt offensichtlich so, daß das Stickstoffatom zunächst mit dem Cobalt in Wechselwirkung tritt. Dies läßt sich insbesondere aus Befunden gemäß Gl. (s) schließen.

Produkte, die nach Gl. (v) aus Zwischenstufen mit vicinalem Substitutionsmuster (Kopf-Kopf-Verknüpfung der Acetylene) resultieren könnten, treten nicht auf.

Eingegangen am 6. Juni 1977 [A 219]

- [1] P. W. Jolly, G. Wilke: *The Organic Chemistry of Nickel*. Bd. I und II. Academic Press, New York 1975.
- [2] R. F. Heck: *Organotransition Metal Chemistry*. Academic Press, New York 1974.
- [3] C. W. Bird, J. Organomet. Chem. 47, 281 (1973).
- [4] W. Kopp, Dissertation, Universität Bochum 1970.
- [5] W. Reppe, N. von Kutepow, A. Magin, Angew. Chem. 81, 717 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 727 (1969).
- [6] C. W. Bird: *Transition Metal Intermediates in Organic Syntheses*. Academic Press, New York 1967, Kap. 1.
- [7] F. L. Bowden, A. P. B. Lever, Organomet. Chem. Rev. 3, 227 (1968).
- [8] F. R. Hartley, Chem. Rev. 69, 799 (1969).
- [9] H. Bönnemann, R. Brinkmann, H. Schenkluhn, *Synthesis* 1974, 575.

- [10] a) H. Bönnemann, H. Schenkluhn, DOS 2416295 (1974), Studiengesellschaft Kohle m. b. H.; b) US-Pat. 4006149 (1977), Studiengesellschaft Kohle m. b. H.
- [11] H. Bönnemann, Angew. Chem. 85, 1024 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 964 (1973).
- [12] G. Natta, U. Giannini, P. Pino, A. Cassata, Chim. Ind. (Milano) 47, 524 (1965).
- [13] a) Ch. Grard, Dissertation, Universität Bochum 1967; b) G. Wilke, Kagaku Kogyo 20, 1308 (1967), dort S. 1310.
- [14] S. Otsuka, M. Rossi, J. Chem. Soc. A 1968, 2630.
- [15] W. Leuchte, Dissertation, Universität Bochum 1971.
- [16] A. Nakamura, N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 33, 425 (1960).
- [17] A. Nakamura, N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 34, 402 (1961).
- [18] J. Lewis, A. W. Parkins, J. Chem. Soc. A 1967, 1150.
- [19] R. L. Pruett, W. R. Myers, US-Pat. 3159659 (1962); Chem. Abstr. 62, 7800 (1965).
- [20] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Aufl. Erg.-Werk Bd. 5, Teil 1: Kobalt-Organische Verbindungen. Springer, Berlin 1973.
- [21] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *Synthesis* 1976, 26.
- [22] C. P. Hardt, DOS 2615309 (1977), Lonza A.G.
- [23] a) H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, Tetrahedron Lett. 1973, 3383; b) Rikagaku Kenkyusho, Saitama-Ken, JAP-OS 126680/74 (1974); c) H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, JAP-OS 7725780 (1975); Chem. Abstr. 87, 68168n (1977).
- [24] H. Bönnemann, R. Brinkmann, *Synthesis* 1975, 600.
- [25] H. Lund, Acta Chem. Scand. 17, 972 (1963).
- [26] K. Schwetlick, R. Lungwitz, Z. Chem. 4, 458 (1964).
- [27] R. A. Abramovitch, K. Kenaschuk, Can. J. Chem. 45, 509 (1967).
- [28] K. C. Bass, P. Nababsing, J. Chem. Soc. C 1970, 2169.
- [29] K. C. Bass, P. Nababsing, J. Chem. Soc. C 1969, 388.
- [30] E. F. Travecedo, V. I. Stenberg, Chem. Commun. 1970, 609.
- [31] Yu. I. Chumakov, V. F. Novikova, Khim. Prom. Ukr. 1968, (2) 47; Chem. Abstr. 69, 43743m (1968).
- [32] C. T. Kyte, G. H. Jeffery, A. I. Vogel, J. Chem. Soc. 1960, 4454.
- [33] E. A. Coulson, J. D. Cos, E. F. G. Herington, J. F. Martin, J. Chem. Soc. 1959, 1934.
- [34] A. R. Katritzky, A. P. Ambler in A. R. Katritzky: *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*. Vol. 2. Academic Press, New York 1963, S. 274.
- [35] E. C. Craven, Brit. Pat. 766387 (1957); Chem. Abstr. 51, 12151h (1957).
- [36] N. I. Shuikin, L. A. Erivaskaya, G. S. Korosteleva, A. P. Polyakov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1965, 2216; Chem. Abstr. 64, 9674e (1966).
- [37] I. L. Kotlyarevskii, L. I. Vereshchagin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1960, 1629; Chem. Abstr. 55, 8404g (1961).
- [38] L. I. Vereshchagin, Mater. Konf. Molodykh Nauch. Sotrudnikov Akad. Nauk SSSR. Vost.-Sib. Filial No. 3, 23 (1960); Chem. Abstr. 57, 11154a (1962).
- [39] A. F. MacLean, C. C. Hobbs, US-Pat. 2780627 (1957); Chem. Abstr. 51, 15597c (1957).
- [40] K. R. Hargrave, Brit. Pat. 963887 (1964); Chem. Abstr. 61, 9472 (1964).
- [41] Y. Yahama, I. Hayashi, Jap. Pat. 179 (1961); Chem. Abstr. 56, 7285 (1962).
- [42] Rütgerswerke und Teerverwertung A.G., Belg. Pat. 660964 (1965); Chem. Abstr. 64, 2065 (1966).
- [43] K. K. Moll, J. J. Uebel, DDR-Pat. 58740 (1967); Chem. Abstr. 69, 106564b (1968).
- [44] F. E. Cislak, W. R. Wheeler, US-Pat. 2786846 (1957); Chem. Abstr. 51, 13941d (1957).
- [45] L. Fedotova, G. Vanags, Tr. Inst. Khim. Akad. Nauk Latv. SSR 2, 53 (1958); Chem. Abstr. 53, 21941j (1959).
- [46] Y. Fushizaki, Technol. Rep. Osaka Univ. 1, 309 (1951); Chem. Abstr. 46, 77461 (1952).
- [47] H. Pines, D. Wunderlich, J. Am. Chem. Soc. 81, 2568 (1959).
- [48] R. Levine, W. M. Kadunce, Chem. Commun. 1970, 921.
- [49] D. Bryce-Smith, P. J. Morris, B. J. Wakefield, Chem. Ind. (London) 1964, 495.
- [50] Yu. I. Chumakov, V. M. Ledovskikh, Metody Poluch. Khim. Reakt. Prep. 1967, (17) 7; Chem. Abstr. 71, 61162s (1969).
- [51] I. L. Kotlyarevskii, L. N. Korolenok, L. G. Stadnikova, T. G. Shishmakova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1966, 1224.
- [52] E. Proffit, H.-W. Linke, Chem. Ber. 93, 2591 (1960).
- [53] Yu. I. Chumakov, V. M. Ledovskikh, UdSSR-Pat. 168702 (1965); Chem. Abstr. 63, 1771c (1965).
- [54] G. J. Janz, N. E. Duncan, J. Am. Chem. Soc. 75, 5389 (1953).
- [55] G. J. Janz, N. E. Duncan, J. Am. Chem. Soc. 75, 5391 (1953).
- [56] H. L. Dimond, L. J. Fleckenstein, M. O. Shrader, US-Pat. 2848456 (1958); Chem. Abstr. 53, 1384d (1959).
- [57] Yu. I. Chumakov, Yu. P. Shapovalova, Metody Poluch. Khim. Reakt. Prep. 1964, 43; Chem. Abstr. 64, 15832g (1966).
- [58] Yu. I. Chumakov, Yu. P. Shapovalova, Zh. Org. Khim. 1, 940 (1965); Chem. Abstr. 63, 6960h (1965).
- [59] E. R. Wallsgrave, Manuf. Chemist 30, 206 (1959); Chem. Abstr. 53, 14577f (1959).

- [60] M. Yoshida, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi 16, 571 (1958); Chem. Abstr. 53, 1342c (1959).
- [61] L. D. Gluzman, R. M. Tsin, A. A. Rok, Koks Khim. 1961, (11) 48; Chem. Abstr. 57, 8537a (1962).
- [62] B. M. Kuindzhi, L. D. Gluzman, M. A. Zepalova, R. M. Tsip, A. K. Vak'kova, A. A. Rik, UdSSR-Pat. 135488 (1961); Chem. Abstr. 55, 16571b (1961).
- [63] M. M. Koton: Khim. Tekhnol. Primenenie Proizvodnykh Piridina Khinolina. Materialy Soveshchaniya Inst. Khim. Akad. Nauk Latv. SSR 119 (1957); Chem. Abstr. 55, 16546g (1961).
- [64] J. W. Sweeting, J. F. K. Wilshire, Aust. J. Chem. 15, 800 (1962).
- [65] H. J. M. Dow, B. M. Lynch, Tetrahedron Lett. 1965, 896.
- [66] Y. Ishiguro, Y. Morita, K. Ikushima, Yakugaku Zasshi 78, 220 (1958); Chem. Abstr. 54, 24712d (1960).
- [67] D. Muenzner, H. Lattau, H. Schubert, Z. Chem. 7, 278 (1967).
- [68] C. J. Pouchert: The Aldrich Library of Infrared Spectra. Aldrich Chemical Co. Inc. 1970.
- [69] D. Jerchel, S. Noetzel, K. Thomas, Chem. Ber. 93, 2966 (1960).
- [70] H. Zimmer, D. K. George, Chem. Ber. 89, 2285 (1956).
- [71] N. S. Prostakov, S. S. Moiz, V. P. Zvolinskii, G. I. Cherenkova, Khim. Geterotsikl. Soedin. 1970, 779; Chem. Abstr. 73, 109635u (1970).
- [72] C. Mercier, J. P. Dubose, Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 4425.
- [73] a) E. O. Fischer, R. Jira, Z. Naturforsch. B9, 618 (1954); b) E. O. Fischer, H. Leipfinger, ibid. 10, 353 (1955); c) E. O. Fischer, R. Jira, ibid. 10, 355 (1955); d) T. S. Piper, F. A. Cotton, G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 165 (1955); e) F. A. Cotton, A. O. Liehr, G. Wilkinson, ibid. 1, 175 (1955).
- [74] H. Bönnemann: A simple, Cobalt-Catalyzed Synthesis of Pyridines and Dipyridine Derivatives; Vortrag beim International Symposium on Metals in Organic Chemistry, Venedig 1974.
- [75] D. Tatone, Tran Con Dich, R. Nacco, C. Botteghi, J. Org. Chem. 40, 2987 (1975).
- [76] R. C. Myerly, K. Weinberg, US-Pat. 3428641 (1969); Chem. Abstr. 71, 91324p (1969).
- [77] H. J. Bernstein, J. A. Pople, W. G. Schneider, Can. J. Chem. 35, 65 (1957).
- [78] J. Swiderski, A. Szuchnik, J. Wasiaik, Roczn. Chem. 38, 1145 (1964); Chem. Abstr. 61, 16046g (1964).
- [79] L. D. Gluzman, Yu. Y. Slachinskii, V. P. Kostochka, Koks Khim. 1970, (1) 42; Chem. Abstr. 72, 78824c (1970).
- [80] L. Fedotova, G. Vanags, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis 1958, (7) 81; Chem. Abstr. 53, 11367d (1959).
- [81] L. Fedotova, G. Vanags, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis 1958, (5) 93; Chem. Abstr. 53, 1348a (1959).
- [82] Tsu-Hang Yeh, I. V. Kalechits, Jan Liao Hsueh Pao 2, 146 (1957); Chem. Abstr. 52, 20145b (1958).
- [83] N. P. Shusherina, K. Khua-Min, R. Ya. Levina, Zh. Obshch. Khim. 33, 3613 (1963).
- [84] I. L. Kotlyarevskii, E. K. Vasilev, L. I. Vereshchagin, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR 1959, (9) 52; Chem. Abstr. 54, 9915h (1960).
- [85] L. Fedotova, G. Vanags, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis 1959, (2) 75; Chem. Abstr. 54, 526f (1960).
- [86] J. Michalski, K. Studniarski, Chem. Techn. (Berlin) 9, 96 (1957); Chem. Abstr. 51, 10530c (1957).
- [87] Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie. 3. Aufl. Urban und Schwarzenberg, München 1963, Bd. 14, S. 484.
- [88] R. I. Zellner, US-Pat. 2796421 (1957); Chem. Abstr. 52, 447 (1958).
- [89] J. Falke, F. Korte, Brennst.-Chem. 46, 276 (1965); Chem. Abstr. 64, 3467g (1966).
- [90] H. Pfeiffer, DBP 931473 (1955), Schering A.G.; Chem. Abstr. 52, 18473a (1958).
- [91] I. L. Kotlyarevskii, L. I. Vereshchagin, Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk 1959, 715; Chem. Abstr. 53, 219371 (1959).
- [92] P. F. G. Praill, A. L. Whitear, Proc. Chem. Soc. 1959, 312.
- [93] N. Palit, J. Indian Chem. Soc. 27, 71 (1950).
- [94] N. Palit, J. N. Chatterjee, J. Indian Chem. Soc. 27, 667 (1950).
- [95] R. Lukes, V. Galik, Chem. Listy 51, 2319 (1957).
- [96] R. L. Frank, C. E. Adams, J. R. Blegen, P. V. Smith, A. E. Juve, C. H. Schroeder, M. M. Goff, Ind. Eng. Chem. 40, 879 (1948).
- [97] F. Melichar, Chem. Ber. 88, 1208 (1955).
- [98] R. Bodalski, J. Michalski, Bull. Acad. Pol. Sci., Sér. Sci. Chim. 8, 217 (1960).
- [99] K. Dimroth, Angew. Chem. 72, 331 (1960).
- [100] W. Zecher, F. Kröhne, Chem. Ber. 94, 698 (1961).
- [101] V. P. Mamaev, Biol. Akt. Soedin., Akad. Nauk SSSR 1965, 38; Chem. Abstr. 63, 18081 (1965).
- [102] A. H. Jubb, Brit. Pat. 869955 (1961); Chem. Abstr. 56, 461i (1962).
- [103] G. H. Lang, Brit. Pat. 1014076 (1965); Chem. Abstr. 64, 9691e (1966).
- [104] A. H. Jubb, Brit. Pat. 869954 (1961); Chem. Abstr. 56, 3465e (1962).
- [105] Yu. V. Kurbatov, O. S. Otroshchenko, A. S. Sadykov, M. Goshaev, Tr. Samark. Gos. Univ. 167, 85 (1969); Chem. Abstr. 73, 98760c (1970).
- [106] C. Gardner, Brit. Pat. 829838 (1960); Chem. Abstr. 54, 15406b (1960).
- [107] W. Karminski, Z. Kulicke, Chem. Stosow. Ser. A9, (1) 129 (1965); Chem. Abstr. 63, 18018d (1965).
- [108] Z. Kulicke, W. Karminski, Zesz. Nauk. Politech. Śląsk. Chem. 16, 11 (1963); Chem. Abstr. 62, 4001c (1965).
- [109] M. Goshaev, O. S. Otroshchenko, A. S. Sadykov, N. Kuznetsova, Izv. Akad. Nauk Turkim. SSR. Ser. Fiz.-Tekh. Khim. Geol. Nauk 1970, (5) 114; Chem. Abstr. 74, 3480v (1971).
- [110] R. S. Fanshawe, A. W. Olleveant, Belg. Pat. 638139 (1964); Chem. Abstr. 63, 584f (1965).
- [111] K. Holowiecki, J. Horak, M. Rozmarynowicz, Lodz. Tow. Nauk. Pr. Wydz. III, 9, 177 (1964); Chem. Abstr. 62, 9100c (1965).
- [112] Imperial Chemical Industries, Belg. Pat. 617852 (1962); Chem. Abstr. 65, 5447b (1966).
- [113] F. R. Bradbury, A. Campbell, Brit. Pat. 1016548 (1966); Chem. Abstr. 65, 693f (1966).
- [114] F. R. Bradbury, A. Campbell, Brit. Pat. 957098 (1964); Chem. Abstr. 61, 13286e (1964).
- [115] Imperial Chemical Industries, Belg. Pat. 617748 (1962); Chem. Abstr. 58, 13922h (1963).
- [116] R. Setton, C. R. Acad. Sci. Ser. C 244, 1205 (1957).
- [117] L. D. Gluzman, L. P. Stolyarenko, S. N. O'lschanskaya, Sb. Nauchn. Tr. Ukr. Nauchno-Issled. Uglekhim. Inst. 1967, (20) 160; Chem. Abstr. 70, 3770g (1969).
- [118] F. Antoine, C. R. Acad. Sci. Ser. C 258, 4742 (1964).
- [119] Imperial Chemical Industries, Belg. Pat. 620301 (1963); Chem. Abstr. 59, 8712f (1963).
- [120] O. S. Otroshchenko, M. Goshaev, A. S. Sadykov, N. V. Kuznetsova, UdSSR-Pat. 253066 (1969); Chem. Abstr. 72, 121372t (1970).
- [121] R. F. Homer, T. E. Tomlinson, J. Chem. Soc. 1960, 2498.
- [122] E. Hardegger, E. Nikles, Helv. Chim. Acta 40, 2421 (1957).
- [123] G. L. Cook, F. M. Church, J. Phys. Chem. 61, 458 (1957).
- [124] F. Kuffner, F. Straberger, Monatsh. Chem. 88, 793 (1957).
- [125] R. F. Homer, J. Chem. Soc. 1958, 1574.
- [126] A. M. Jones, C. A. Russell, J. Chem. Soc. C 1969, 2246.
- [127] G. Bianchetti, Farmaco (Pavia) Ed. Sci. 11, 346 (1956); Chem. Abstr. 53, 9209f (1959).
- [128] A. H. Cook, J. M. Heilbron, D. H. Hey, H. Lambert, J. Chem. Soc. 1943, 404.
- [129] I. Suzuki, Pharm. Bull. 4, 211 (1956).
- [130] R. A. Abramovitch: Heterocyclic Compounds. Bd. 14: Pyridine and its Derivatives. Wiley, New York 1974. Teil 3, Kap. 9, S. 41f.
- [131] P. Hong, H. Yamazaki, Tetrahedron Lett. 1977, 1333.
- [132] K. P. C. Vollhardt, A. Naimann, Angew. Chem. 89, 758 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 708 (1977).
- [133] H. Yamazaki, N. Hagihara, J. Organomet. Chem. 21, 431 (1970).
- [134] H. Bönnemann, W. Brijoux, unveröffentlichte Arbeiten (1975).
- [135] R. A. Abramovitch: Heterocyclic Compounds. Bd. 14: Pyridine and its Derivatives. Wiley, New York 1975. Teil 4, Kap. 15, S. 189f.