

CHRISTOPH RÜCHARDT und GERHARD N. SCHRAUZER

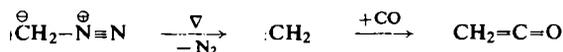
Über die Carbonylierung von Carbenen und die katalytische Zersetzung von Diazoalkanen mit Nickelcarbonyl

Aus dem Institut für Organische Chemie und dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 28. März 1960)

Diazoalkane werden durch katalytische Mengen Nickelcarbonyl zersetzt. Die Reaktionsprodukte sind identisch mit denen der Zersetzung der Diazoalkane durch elektrophile Katalysatoren. Bringt man jedoch Diazoalkane mit überschüssigem Nickelcarbonyl zur Reaktion, so gelingt es, Carbonylierungsprodukte der Carbene, also Ketene bzw. deren Folgeprodukte, in guten Ausbeuten zu isolieren. Das intermediäre Auftreten von Nickelcarbonyl-Carben-Komplexen wird angenommen.

H. STAUDINGER und O. KUPFER¹⁾ wiesen bei der im Kohlenoxydstrom vorgenommenen Pyrolyse des Diazomethans geringe Mengen Keten nach. Dieses Versuchsergebnis galt lange Jahre als wichtiges Argument für die Existenz des kurzlebigen und äußerst reaktionsfähigen Methylens. In den letzten zwanzig Jahren konnte vor allem durch die Arbeiten von H. MEERWEIN, J. HINE und W. v. E. DOERING das Auftreten von Carbenen²⁾ als reaktiven Zwischenstufen gesichert werden³⁾.



Die Carbonylierung von Carbenen wurde seit STAUDINGER wenig untersucht^{1,4)}. G. B. KISTIAKOWSKY und W. L. MARSHALL⁵⁾ zeigten, daß sich auch photochemisch aus Diazomethan erzeugtes Methylen bei Raumtemperatur mit Kohlenoxyd vereinigt. Der Vorgang scheint nur geringer Aktivierungsenergie zu bedürfen; W. B. DEMORE, H. O. PRITCHARD und N. DAVIDSON⁶⁾ beobachteten nämlich jüngst, daß photolytisch erzeugtes Methylen bereits bei 20°K (flüssiger Wasserstoff) mit Kohlenoxyd reagiert. Weder STAUDINGER⁴⁾, noch DAVIDSON⁶⁾ gelang indes die Carbonylierung thermisch bzw. photolytisch erzeugten *Diphenylcarbens*. Auch eine von uns versuchte Hochdruck-Carbonylierung (200 at CO, 90°) thermisch zerfallenden Diphenyl-diazomethans in Alkohol verlief erfolglos.

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 501 [1912].

²⁾ Die Bezeichnungen „Carbene und Methylene“ werden in dieser Arbeit gleichbedeutend verwendet, ohne daß damit eine Aussage über den Bindungszustand gemacht werden soll. Zu dieser Frage sei z. B. auf P. S. SKELL und J. KLEBE, J. Amer. chem. Soc. **82**, 247 [1960], verwiesen.

³⁾ Literatur und zusammenfassende Darstellungen: a) R. HUISGEN, Angew. Chem. **67**, 439, 456 [1955]; b) W. KIRMSE, ebenda **71**, 537 [1959].

⁴⁾ H. STAUDINGER, E. ANTHES und F. PFENNINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1928 [1916].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **74**, 88 [1952]. ⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **81**, 5874 [1959].

Uns interessierte die Frage, ob Carbene mit Hilfe von Metallcarbonylen carbonyliert werden könnten. Der Erfolg derartiger Versuche schien jedoch auf Grund einer Notiz STAUDINGERS⁴⁾ in Frage gestellt, der unter nicht näher angegebenen Bedingungen thermisch zerfallendes Diphenyl-diazomethan mit Nickelcarbonyl vergeblich zur Reaktion zu bringen versuchte.

A. KATALYTISCHE ZERSETZUNG VON DIAZOALKANEN DURCH METALLCARBONYLE

Verdünnte Lösungen von Diazoalkanen werden bereits durch katalytische Mengen von Nickelcarbonyl, meist nach einer Induktionsperiode, mit unterschiedlicher Heftigkeit zersetzt. Am leichtesten reagierte Diazomethan. Die ätherische Lösung entzündete sich in Gegenwart von Luftsauerstoff bereits nach Spurenzusatz von Nickelcarbonyl. Auch in einer Stickstoffatmosphäre verlief die Zersetzung bei Raumtemperatur noch sehr stürmisch, wobei Stickstoff, Äthylen sowie geringe Mengen nicht näher charakterisierter N-haltiger Substanz entstanden. Gemäßigter reagierte Diazoessigester in Benzol; es wurden 51% Fumarsäure-diäthylester erhalten, während eine Bildung von Norcaradien- bzw. Cycloheptatrien-carbonsäureester nicht nachweisbar war. Bei der analogen Zersetzung von Diphenyldiazomethan in Cyclohexan entstanden 86% Benzophenon-azin; eine Anlagerung des Carbens an das Olefin wurde nicht beobachtet. Aus Bis-[4-methoxy-phenyl]-diazomethan bildeten sich in Äther 53% Bis-[4-methoxy-phenyl]-ketazin sowie 34% Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen, aus Diazofluoren 97% α,β -Bis-biphenylen-äthylen.

Es ist bemerkenswert, daß sich während der Zersetzung bei Raumtemperatur aus der klaren Lösung kein Nickelmetall abschied. Dies deutet darauf hin, daß die katalytische Wirkung des Nickelcarbonyls auf die Bildung reaktionsfähiger Nickelcarbonyl-Bruchstücke zurückzuführen ist und nicht etwa durch ausfallendes Nickelpulver verursacht wird. Aktives Nickel vermag Diazoalkane zwar auch zu zersetzen, ist jedoch der Wirkung des Nickelcarbonyls weit unterlegen. Auch Eisencarbonyl, Kobalt- und Molybdäncarbonyl wirken, namentlich in der Wärme, auf Diazoalkane zersetzend ein; dem Nickelcarbonyl kommt jedoch die stärkste katalytische Wirkung zu. Die katalytische Aktivität der Metallcarbonyle auf den Zerfall der Diazoalkane entspricht derjenigen elektrophiler Katalysatoren^{3a)}. Beim photochemisch oder thermisch induzierten Diazoalkan-Zerfall hingegen bilden sich in Gegenwart von ungesättigten Kohlenwasserstoffen Cyclopropan-Derivate^{7,8)}.

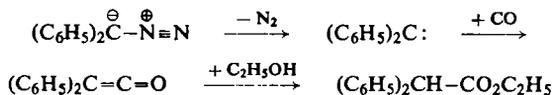
B. DIE CARBONYLIERUNG VON CARBENEN MITTELS NICKELCARBONYL

Obwohl die rasche katalytische Zersetzung der Diazoalkane durch Nickelcarbonyl die Möglichkeit der Carbonylierung fraglich erscheinen ließ, ergab die Umsetzung von Diphenyldiazomethan mit *überschüssigem* Nickelcarbonyl tatsächlich Carbonylierungsprodukte. Versetzten wir Nickelcarbonyl in siedendem Äther mit einer ätherischen Lösung von Diphenyldiazomethan, so erhielten wir bis zu 35% Diphenylketen (Tab.), welches nach Hydrolyse als Diphenylessigsäure bestimmt wurde. Als Nebenprodukte entstanden in der Hauptsache Benzophenon-azin sowie das bekannte Additionsprodukt von Diphenylketen an Diphenyldiazomethan⁴⁾. Während bei geringfügigen Änderungen der Reaktionsbedingungen in *Diäthyläther* stark schwan-

⁷⁾ Literatur bei A. SCHÖNBERG, Präparative Organische Photochemie, Springer Verlag, Heidelberg 1958, S. 172.

⁸⁾ P. S. SKELL, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1009 [1959].

kende Ausbeuten an Diphenylketen erhalten wurden, wurde in Äthanol eine Erhöhung der Ausbeute an Carbonylierungsprodukt erzielt. Bei 50–60° erhielten wir mit 10-fachem Nickelcarbonyl-Überschuß 73% d. Th. Diphenylelessigsäure-äthylester (Nr. 3 der Tab.) neben wenig Benzophenon-azin. Das Diphenylketen wird dabei sogleich unter Esterbildung abgefangen. Hohe Stationärkonzentration an Diazoalkan ist zu vermeiden, um die Ketazinbildung möglichst zurückzudrängen (Nr. 2, 3, 6, 7, 8 und 9 der Tab.).



Bis-[4-methoxy-phenyl]-diazomethan, Diazofluoren und Diazoessigester wurden unter ähnlichen Bedingungen mit Nickelcarbonyl umgesetzt (Tab.). Bei der vorsichtigen Umsetzung von ätherischem Diazomethan gelang der Nachweis von Keten bislang nicht.

Carbonylierung von Carbenen

Versuch Nr.	mMol Diazo- verbindung	mMol Ni(CO) ₄	Temperatur °C	Lösungsmittel	% d. Th. Carbonylie- rungsprod.
<i>Diphenyldiazomethan</i>					
1	11.7a)	75	35	120 ccm Äther	35
2	5.15a)	46	50–60	40 ccm Äthanol	60
3	5.15b)	46	50–60	40 ccm Äthanol	74
4	5.15b)	46	10–15	40 ccm Äthanol	43
5	6.18b)	46	0	45 ccm Äthanol	49
<i>Diazofluoren</i>					
6	5.12a)	46	55–60	20 ccm Äthanol + 10 ccm Benzol	20
7	5.12b)	46	55–60	30 ccm Äthanol + 10 ccm Benzol	38
<i>Bis-[4-methoxy-phenyl]-diazomethan</i>					
8	3.94a)	46	55–60	30 ccm Äthanol + 15 ccm Benzol	26
9	3.94b)	46	55–60	30 ccm Äthanol + 10 ccm Benzol	53
<i>Diazoessigester</i>					
10	95b)	82	55–60	30 ccm Äthanol	8.5

a) Die Diazoverbindung wurde innerhalb von 30 Sek. zugesetzt.

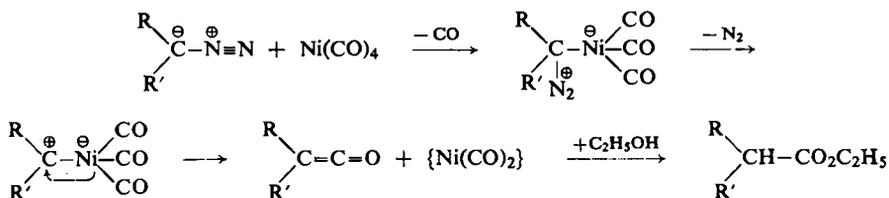
b) Die Diazoverbindung tropfte innerhalb von 15 Min. ein.

Das Nickelcarbonyl erwies sich zur Carbonylierung am besten geeignet. Bei Versuchen mit den Carbonylen des Eisens, Kobalts und Molybdäns konnten allenfalls Spuren von Carbonylierungsprodukten nachgewiesen werden. Wir führen diese Tatsache auf die größere Stabilität dieser Metallcarbonyle zurück.

C. MECHANISMUS

Zahlreiche Reaktionen der Diazoalkane entspringen dem nucleophilen Charakter ihres zentralen C-Atoms. Als ersten Reaktionsschritt der Umsetzung mit Nickelcarbonyl nehmen wir die Verdrängung eines Moleküls Kohlenoxyd durch das nucleo-

phile Zentrum des Diazoalkans an. Der nunmehr aliphatischen Diazonium-Charakter besitzende Stickstoff wird exotherm abgespalten, und es bildet sich vermutlich ein Nickelcarbonyl-Carben-Komplex.

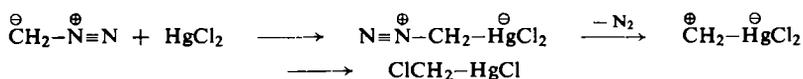


Dieser Komplex vermag ähnlich den bei der Carbonylierung von Olefinen und Acetylenen angenommenen Reaktionsschritten⁹⁾ in Keten und ein Metallcarbonyl-Bruchstück überzugehen. Ein Angriff freien Carbens auf das Kohlenoxyd des Metallcarbonyls ist als Alternative der Ketenbildung unwahrscheinlich, da sich Diphenylcarben nicht einmal mit freiem Kohlenoxyd umsetzt.

Die Zersetzung der Diazoalkane mit katalytischen Mengen Nickelcarbonyl wird vermutlich durch die gleichen Reaktionsschritte eingeleitet und von den bei der Zersetzung entstehenden Metallcarbonyl-Bruchstücken weitergeführt.

Was die Bildung der Ketazine und substituierten Äthylene als Nebenprodukte betrifft, nehmen wir an, daß sie der Reaktion des Diazoalkans mit dem wohl kurzzeitig existenzfähigen Metall-Carben-Komplex entspringen. Die Abhängigkeit der Ausbeuten an Carbonylierungsprodukt und Nebenprodukten von der Stationärkonzentration an Nickelcarbonyl bzw. Diazoalkan stützt diese Auffassung (vgl. Nr. 2 und 3, 6 und 7, 8 und 9 der Tab.).

Für die Reaktion von Diazomethan mit Metall- und Metalloidalhalogeniden, die zu den Halomethylenverbindungen führt, wurde bereits früher ein polarer Mechanismus mit Metall-Carben-Komplex als Zwischenstufe und nachfolgender 1.2-Umlagerung postuliert¹⁰⁾:



Bei der Reaktion von Methylenjodid mit Kupfer-Zinklegierung wurde ein Intermediärprodukt angenommen, das H. E. SIMMONS und R. D. SMITH¹¹⁾ als Zinkjodid-Carben-Komplex formulierten. Eine ähnliche reaktive Zwischenstufe tritt möglicherweise auch bei der von G. WITTIG und K. SCHWARZENBACH¹²⁾ aufgefundenen Reaktion von Diazomethan mit Zinkjodid auf. Die von uns studierten Umsetzungen legen zumindest die kurzzeitige Existenz von Metallcarbonyl-Carben-Komplexen nahe. Derartige Komplexe sollten auf Grund des geringen nucleophilen Charakters der Carbene instabil bzw. sehr reaktionsfähig sein. Eine Bindungsstabilisierung wäre jedoch besonders bei Komplexen der konjugierten Carbene durch mesomere Delokalisation der positiven Ladung am Carben-Kohlenstoff denkbar, wobei zusätzlich auch noch die Möglichkeit zur Ausbildung von d-p-Bindungen zwischen Metall und Carbenkohlenstoff bestünde. Es gelang uns aber bisher nicht, bei der Umsetzung von Di-

⁹⁾ Literatur z. B. bei G. P. CHIUSOLI, *Angew. Chem.* **72**, 74 [1960].

¹⁰⁾ D. SEYFERTH, *Chem. Reviews* **55**, 1155 [1955].

¹¹⁾ *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4256 [1959]. ¹²⁾ *Angew. Chem.* **71**, 652 [1959].

phenyldiazomethan und Diazofluoren mit den Carbonylen des Eisens und Molybdäns, sowie mit Nickelcarbonyl oder mit Nickeltricarbonyl-triphenylphosphin derartige Komplexverbindungen zu fassen.

Für wertvolle Hinweise danken wir Herrn Prof. Dr. R. HUISGEN.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Experimentell mitbearbeitet von G. BINSCH und S. EICHLER)

Umsetzungen der Diazoalkane mit katalytischen Mengen Nickelcarbonyl

1. Diazomethan

In eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle, die 2 Tropfen Nickelcarbonyl in 5 ccm Äther enthält, wurden langsam 20 ccm äther. Diazomethan-Lösung¹³⁾ (ca. 560 mg Diazomethan) eingetragen. Die Falle wurde mit Stickstoff gespült, mit einer Gummiblase abgeschlossen und langsam aufgetaut. Bei etwa -10° setzte eine heftige Reaktion ein, die durch zeitweiliges Kühlen gemäßigt wurde. Nach 10 Min. war die Reaktion beendet; es hatten sich schmutzige gelbe Flocken abgeschieden. In dem eingeschlossenen Gas konnte mittels Bromwassers Äthylen nachgewiesen werden. Aus der eingedampften Reaktionslösung wurden 62 mg amorphen Produktes mit hohem N-Gehalt isoliert.

2. Diazoessigester

11.0 g Diazoessigester¹⁴⁾ (96 mMol) in 150 ccm Benzol wurden mit 0.4 ccm Ni(CO)₄ bei 25° versetzt. Nach etwa 1/2 Min. setzte rege Gasentwicklung ein. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgesaugt und der Rückstand durch Destillation aufgearbeitet: 4.2 g (24.4 mMol, 51% d. Th.) *Fumarsäure-diäthylester* (Sdp. 0.01 42 bis 44°); n_D^{20} 1.4390 (Lit. 15); n_D^{25} 1.442); das IR-Spektrum war mit dem eines Vergleichspräparates identisch. Die von W. BRAREN und E. BUCHNER¹⁶⁾ für Norcaradien-carbonester angegebene Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure war negativ. Nach alkalischer Verseifung war das IR-Spektrum mit dem von Fumarsäure identisch.

3. Diphenyldiazomethan

1.0 g (5.15 mMol) Diphenyldiazomethan¹⁷⁾ in 40 ccm Cyclohexen wurde bei 35° mit 0.2 g Ni(CO)₄ versetzt. Die bald einsetzende Gasentwicklung war nach etwa 6 Stdn. beendet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert: 0.80 g *Benzophenon-azin* (2.22 mMol, 86% d. Th.) vom Schmp. 162° (Lit. 17); 162°). Aus der Mutterlauge wurden lediglich 0.10 g eines schlecht kristallisierenden Öles (Sdp.₁₀ 130–150° (Bad)), vermutlich Benzophenon, erhalten; mit Dinitrophenylhydrazin ließ sich eine Carbonylgruppe nachweisen.

4. Bis-[4-methoxy-phenyl]-diazomethan

0.50 g (1.97 mMol) der Diazoverbindung¹⁸⁾ wurden in 10 ccm Äther mit 0.1 ccm Ni(CO)₄ umgesetzt. Von 0.25 g (0.52 mMol, 53% d. Th.) *Bis-[4-methoxy-phenyl]-ketazin* (Schmp.

13) F. ARNDT, in Org. Syntheses II, 165 [1943].

14) R. ADAMS, W. D. LANGLEY, in Org. Syntheses I, 355 [1941]; C. S. MARVEL, ebenda II, 310 [1948].

15) K. v. AUWERS und F. EISENLOHR, J. prakt. Chem. [2] 84, 37 [1911].

16) Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 982 [1901].

17) TH. CURTIUS und F. RAUTERBERG, J. prakt. Chem. [2] 44, 192 [1911].

18) H. STAUDINGER und O. KUPFER, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2197 [1911].

182–183° aus Benzol) wurde abfiltriert. STAUDINGER¹⁸⁾ gibt für die gleiche Substanz den Schmp. 124–125° an, während H. H. SZMANT und C. MCGINNIS¹⁹⁾ 179–180° fanden.

$C_{30}H_{28}N_2O_4$ (480.5) Ber. C 74.98 H 5.87 N 5.83 Gef. C 75.50 H 6.11 N 5.85

Aus der Ätherlösung wurden durch Abdampfen des Lösungsmittels 0.15 g (0.33 mMol, 34% d. Th.) gelbes *Tetrakis-(4-methoxy-phenyl)-äthylen* erhalten: Schmp. 180–183° aus Aceton/Methanol (Lit.²⁰⁾: 181–182°). Misch-Schmp. mit Bis-[4-methoxy-phenyl]-ketazin 159–166°. Der Stickstoffnachweis gelang nicht, die Farbreaktion von WIZINGER²¹⁾ war positiv.

Wir wiederholten STAUDINGERS¹⁸⁾ Darstellung des Bis-[4-methoxy-phenyl]-ketazins: 0.65 g Bis-[4-methoxy-phenyl]-diazomethan wurden in 20 ccm Benzol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde von 0.53 g gelber Kristalle abfiltriert, weitere 50 mg wurden durch Einengen der Mutterlauge erhalten: 0.58 g (1.2 mMol, 94% d. Th.), Schmp. 180–181°. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Äthanol wurden 40 mg 4,4'-Dimethoxy-benzophenon isoliert, die bei 141–142° schmolzen und mit einem authent. Präparat keine Depression gaben. Dinitrophenylhydrazon Schmp. 195°; Vergleichspräparat 193–195°.

Das gleiche Ketazin wurde aus 4,4'-Dimethoxy-benzophenon-hydrazon mittels Jods erhalten^{17,18)}.

5. Diazofluoren¹⁸⁾

1.0 g (5.2 mMol) in 20 ccm Äther wurden mit 0.1 ccm $Ni(CO)_4$ bei 30° umgesetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde die benzolische Lösung an neutralem Aluminiumoxyd (MERCK) chromatographiert.

1. Frakt.: 0.83 g (2.51 mMol, 97% d. Th. rotes α,β -Bis-biphenylen-äthylen, Schmp. 186 bis 187° (Lit.²⁰⁾: 189–190°), Pikrat-Schmp. 175–176° (Lit.²²⁾: 176–177°).

2. Frakt.: 0.03 g *Fluorenon* (0.16 mMol, 3% d. Th.) mit Schmp. 81–83°. Misch-Schmp. mit authent. Präparat 81.5–83.5°. Die IR-Spektren waren identisch.

Die Carbonylierung von Carbenen

Versuchsanordnung

Die Apparatur bestand aus einem mit Anschütz-Aufsatz, Tropftrichter und Trockeneis-kühler versehenen 250-ccm-Rundkolben. An den Kühler war eine durch einen Hahn verschließbare, mit Stickstoff gefüllte Gummiblase angeschlossen. Nach Durchspülen mit Stickstoff aus der Blase wurde die Apparatur mit der Nickelcarbonyl-Lösung beschickt. Es sei an dieser Stelle auf die hohe Giftigkeit von Nickelcarbonyl und die Gefahr der Selbstentzündung hingewiesen. Die Versuche müssen in einem gut ziehenden Abzug durchgeführt werden. Durch Eintauchen des Reaktionskolbens in ein Bad wurde die $Ni(CO)_4$ -Lösung auf Versuchstemperatur gebracht; dann wurde mit dem Zutropfen der Diazoalkan-Lösung begonnen. Nach Beendigung der Reaktion wurde das überschüssige $Ni(CO)_4$ zusammen mit dem Lösungsmittel bei vermindertem Druck in eine mit Aceton/Trockeneis gekühlte Falle eindestilliert. Die weitere Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wird unten gesondert beschrieben.

1. Diphenyldiazomethan (DDM)

a) in Äther: 2.3 g (10.85 mMol) DDM in 20 ccm Äther ließ man innerhalb von 30 Sek. in die siedende Lösung von 10 ccm (80 mMol) $Ni(CO)_4$ in 50 ccm Äther eintropfen. Nach 15 Min.

¹⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **72**, 2890 [1950].

²⁰⁾ C. K. INGOLD und J. A. JESSOP, J. chem. Soc. [London] **1929**, 2357.

²¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1388 [1927].

²²⁾ F. C. WHITMORE und E. N. THURMANN, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1491 [1929].

langem Kochen unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel mit dem überschüss. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit verd. Natronlauge behandelt. Nach dem Abfiltrieren der Neutralanteile und Ansäuern mit konz. Salzsäure wurden 0.80 g (3.77 mMol, 35% d. Th.) *Diphenylessigsäure* isoliert, deren Schmp. 148° mit einem authent. Präparat keine Depression erfuhr. Die IR-Spektren der beiden Präparate waren identisch.

Eine quantitative Trennung der Neutralanteile mehrerer, unter ähnlichen Bedingungen durchgeführter Versuche gelang nicht, jedoch konnten durch fraktionierte Kristallisation und Chromatographie an Aluminiumoxyd folgende Substanzen isoliert werden:

α) *Benzophenon-azin* vom Schmp. $160-161^\circ$ (Äthanol); Misch-Schmp. mit Vergleichspräparat¹⁷⁾ ohne Depression.

β) Gelbes Kristallinat mit Schmp. 136° , Misch-Schmp. mit dem Addukt $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ von *Diphenylketen und DDM*⁴⁾ ohne Depression. Das Präparat zeigt eine charakteristische Absorption bei $1460/\text{cm}$.

γ) Farblose Nadeln, Schmp. 152° , isomer mit der unter β) beschriebenen Verbindung.

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (388.5) Ber. C 83.63 H 5.19 N 7.22 Gef. C 83.21 H 5.39 N 7.32

Die Verbindung zeigt eine starke Absorption bei $1685/\text{cm}$.

δ) Blaßgelbe Substanz vom Schmp. 180° , vermutlich der von L. HORNER beschriebenen Molekülverbindung aus Benzophenon-azin und Tetraphenyläthan entsprechend²³⁾.

b) in Alkohol: Zu 6 ccm (46 mMol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in 20 ccm Äthanol ließ man bei $55-60^\circ$ Badtemp. innerhalb von 15 Min. 1.0 g (5.15 mMol) DDM in 20 ccm Äthanol eintropfen. Nach weiteren 10 Min. bei der gleichen Temperatur und Absaugen des Carbonyls und Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 50 ccm alkoholischer *n* KOH durch 2stdg. Kochen verseift. Die Aufarbeitung gab 0.80 g (3.8 mMol, 74% d. Th.) *Diphenylessigsäure*, die nach Umlösen aus Alkohol/Wasser bei 148° schmolz. Aus dem Neutralanteil wurden durch Extraktion mit heißem Benzol und Abdampfen des Lösungsmittels 0.24 g Substanz isoliert. Die Kristallisation aus Alkohol gab vornehmlich *Benzophenon-azin* mit Schmp. $160-161^\circ$, daneben etwas bei $226-227^\circ$ schmelzenden *Tetraphenyläthylens*.

Bei $10-15^\circ$ lieferte der gleiche Versuch 0.47 g *Diphenylessigsäure* (43% d. Th.) und 0.54 g *Benzophenon-azin* (58% d. Th.), etwas verunreinigt mit Tetraphenyläthylens. Als die Umsetzung von 1.2 g DDM im Eisbad durchgeführt wurde, konnten 0.65 g *Diphenylessigsäure* (49% d. Th.) neben 0.54 g Neutralanteil (51% d. Th. als *Benzophenon-azin*) isoliert werden. Bei einem Versuch, in dem 1.0 g DDM innerhalb von 30 Sek. bei $55-60^\circ$ zum $\text{Ni}(\text{CO})_4$ eingeführt wurde, erhielten wir 0.65 g *Diphenylessigsäure* (60% d. Th.) und 0.25 g *Benzophenon-azin* (27% d. Th.).

2. Diazofluoren

1.0 g (5.2 mMol) Diazofluoren in 20 ccm Äthanol/Benzol-Gemisch (1:1) wurde bei $55-60^\circ$ unter Stickstoff mit 6 ccm $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in 20 ccm Äthanol, wie unter 1b) beschrieben, umgesetzt. Der vom Lösungsmittel befreite Rückstand wurde mit 70 ccm Äthanol ausgekocht. Aus dem Ungelösten wurden durch nachfolgendes Auskochen mit Benzol 0.14 g *α,β -Bis-biphenyl-äthylens* isoliert, das nach Umlösen aus Äthanol bei $186-187^\circ$ schmolz. $1/5$ des äthanol. Auszugs wurde vom Lösungsmittel befreit und in Benzol an neutralem Aluminiumoxyd (MERCK) chromatographiert.

1. Frakt.: 30 mg *Bis-biphenyl-äthylens*;

2. Frakt.: 131 mg einer Substanz, die überwiegend aus Fluorenon und einem Teil des vorhandenen Fluoren-carbonsäure-(9)-äthylesters bestand.

²³⁾ W. KIRMSE, L. HORNER und H. HOFFMANN, Liebigs Ann. Chem. 614, 19 [1958].

Die restlichen $\frac{4}{5}$ der äthanol. Lösung wurden mit 50 ccm äthanol. *n* KOH verseift. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Zugeben von Wasser wurden die Neutralanteile (0.28 g), bestehend aus einem Gemisch von Bis-biphenyl-äthylen und Fluoren, durch Filtration und Ausschütteln mit Benzol von der wäßrig-alkalischen Phase abgetrennt. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung mit konz. Salzsäure wurden 0.34 g *Fluoren-carbonsäure*-(9) erhalten, was umgerechnet auf die Gesamtmenge alkoholischer Lösung einer Ausb. von 38% d. Th. entspricht. Das IR-Spektrum war identisch mit dem eines Vergleichspräparates²⁴⁾.

Das Verhältnis von Bis-biphenyl-äthylen zu Fluoren hängt von den Aufarbeitungsbedingungen ab; der größere Teil des Fluorens ist möglicherweise erst durch Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die Lösungen von Bis-biphenyl-äthylen entstanden²⁵⁾.

Ein Versuch, bei dem 1.0 g Diazofluoren in 10 ccm Benzol zu 6 ccm Ni(CO)₄ in 20 ccm Äthanol innerhalb von 30 Sek. unter sonst gleichen Bedingungen zugesetzt wurde, ergab 0.22 g (1.00 mMol, 20% d. Th.) *Fluoren-carbonsäure*-(9) sowie 0.24 g (1.35 mMol, 26% d. Th.) Fluoren und 0.46 g (1.40 mMol, 53% d. Th.) Bis-biphenyl-äthylen.

3. *Bis*-[4-methoxy-phenyl]-diazomethan

1.0 g (3.95 mMol) des Diazoalkans in 20 ccm Äthanol/Benzol (1:1) wurde bei 55–60° mit 6 ccm Ni(CO)₄ in 20 ccm Äthanol, wie beschrieben, umgesetzt. Der vom Lösungsmittel und Carbonyl befreite Rückstand wurde mit heißem Benzol ausgezogen und der Ni-haltige Rückstand in HCl gelöst. Nach Abdestillieren des Benzols und Aufnehmen in heißem Äthanol hinterblieben 0.24 g (0.50 mMol, 26% d. Th.) *4,4'-Dimethoxy-benzophenon-azin*, Schmp. 183–184° (aus Benzol); Misch-Schmp. ohne Depression. Die alkoholische Mutterlauge wurde wie üblich verseift. Nach Aufnehmen in Wasser hinterblieben 0.18 g (19% d. Th.) *Azin*. Durch Ansäuern mit konz. Salzsäure wurden 0.55 g (2.00 mMol, 53% d. Th.) *Bis*-[4-methoxy-phenyl]-essigsäure vom Schmp. 110–111° (Lit.²⁶⁾: 110°) isoliert. Die Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure²⁶⁾ war positiv.

Als 1.0 g der Diazo Verbindung in 20 ccm Äthanol/Benzol (1:1) innerhalb von 30 Sek. unter sonst gleichen Bedingungen mit 6 ccm Ni(CO)₄ (in 20 ccm Äthanol) vereinigt wurden, konnten folgende Ausbeuten erzielt werden: 0.28 g (1.03 mMol, 26% d. Th.) *Bis*-[4-methoxy-phenyl]-essigsäure, 0.71 g (1.48 mMol, 75% d. Th.) *4,4'-Dimethoxy-benzophenon-azin*, vermutlich durch etwas Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen verunreinigt.

4. *Diazoessigsäure*-äthylester

10 ccm (95 mMol) *Diazoessigester* in 10 ccm Äthanol ließ man in 10.5 ccm (81 mMol) Ni(CO)₄ in 25 ccm Äthanol bei 55–60° innerhalb von 15 Min. eintropfen. Nach der heftigen Reaktion wurde weitere 10 Min. erwärmt und anschließend durch Destillation von Nickel-carbonyl und Alkohol befreit. Der Rückstand wurde in einer elektrisch beheizten, gläsernen 100-cm-PODBIELNAK-Kolonne fraktioniert:

Sdp.₃₇ 73–73.5°: 5.0 g (41.5 mMol, 40% d. Th.) *Äthoxyessigsäure*-äthylester. Das IR-Spektrum war identisch mit dem eines aus *Chloressigester* und Natriumäthylat erhaltenen Vergleichspräparates.

Sdp.₃₇ 109–110.5°: 1.3 g (8.1 mMol, 8.5% d. Th.) *Malonsäure*-diäthylester. Die Identität wurde mittels IR-Spektrums gesichert. Das *Bis-benzylamid* schmolz nach Umlösen aus Aceton/Wasser bei 138–139.5° (Lit.²⁷⁾: 142°) ohne Depression im Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat; die IR-Spektren waren identisch und zeigten eine charakteristische Aufspaltung der Carbonylbande bei 1630 und 1660/cm.

²⁴⁾ H. J. RICHTER, in *Org. Syntheses* 33, 37 [1953].

²⁵⁾ A. HANTZSCH und W. H. GLOVER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 39, 4153 [1906].

²⁶⁾ A. BISTRZYCKI, J. PAULUS und R. PERRIN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 44, 2596 [1911].

²⁷⁾ J. V. BACKES, R. W. WEST und M. A. WHITELEY, *J. chem. Soc. [London]* 119, 359 [1921].

5. Thermischer Zerfall von Diphenyldiazomethan in Äthanol bei 200 at CO

1.0 g (5.15 mMol) DDM in 30 ccm Äthanol wurde in einem Autoklaven bei einem Arbeitsdruck von 200 at CO 12 Stdn. bei 90° unter Rühren erwärmt. Aus der abgekühlten Reaktionslösung kristallisierten 0.35 g (0.98 mMol, 38% d. Th.) *Benzophenon-azin* mit Schmp. 160–161°. Die alkoholische Mutterlauge wurde 3 Stdn. mit KOH unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen des Alkohols wurde Wasser zugegeben und mit Benzol extrahiert. In der mit konz. Salzsäure angesäuerten wäßrigen Lösung konnte Diphenylessigsäure nicht nachgewiesen werden. Aus dem Benzolauszug wurden 0.45 g Substanz vom Schmp. 141–202° isoliert, die aus einem Gemisch von Benzophenon-azin und Tetraphenyläthylen bestand.

KLAUS SCHREIBER und GÜNTER ADAM

Eine neue einfache Synthese der Fusarinsäure

Aus der Forschungsstelle für Biologie und Bekämpfung der Nematoden, Mühlhausen (Thüringen), der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin

(Eingegangen am 28. März 1960)

Fusarinsäure (5-n-Butyl-pyridin-carbonsäure-(2), VII) wird auf einem präparativ einfachen Weg durch Kondensation von n-Butyl-malonsäure-diäthylester und β -Amino-crotonsäure-äthylester zu 4.6-Dihydroxy-2-methyl-5-n-butylpyridin (IV) über die Dichlor-Verbindung V und 2-Methyl-5-n-butyl-pyridin (VI) synthetisiert. Die Oxydation von VI zu Fusarinsäure erfolgt mit Selendioxyd.

Fusarinsäure, 5-n-Butyl-pyridin-carbonsäure-(2), wurde 1934 von T. YABUTA, K. KAMBE und T. HAYASHI¹⁾ aus Kulturfiltraten von *Fusarium heterosporum* Nees isoliert und in ihrer Struktur aufgeklärt. Später ist diese Pyridincarbonsäure von GÄUMANN, PLATTNER und Mitarbb.^{2,3)} auch als ein welkeaktives Stoffwechselprodukt von *Fusarium lycopersici* Sacc., dem Erreger der Tomatenwelke, erkannt und bei einigen weiteren Pilzen aus der Familie der Hypocreaceen nachgewiesen worden⁴⁾.

Die erste Synthese der Fusarinsäure erfolgte 1954 durch PLATTNER und Mitarbb.³⁾ Später wurden von E. HARDEGGER und E. NIKLES⁵⁾ mehrere weitere Darstellungsmethoden veröffentlicht. Alle diese Synthesen sind jedoch präparativ umständlich bzw. in der Ausbeute wenig befriedigend. Im folgenden wird für die Fusarinsäure eine Darstellung beschrieben, die von leicht zugänglichen Substanzen ausgeht und mit geringem präparativem Aufwand sowie befriedigender Gesamtausbeute durchgeführt werden kann.

¹⁾ J. agric. chem. Soc. Japan **10**, 1059 [1934]; C. A. **29**, 1132 [1935].

²⁾ E. GÄUMANN, ST. NAEF-ROTH und H. KOBEL, Phytopathol. Z. **20**, 1 [1953].

³⁾ PL. A. PLATTNER, W. KELLER und A. BOLLER, Helv. chim. Acta **37**, 1379 [1954]; vgl. auch T. NAKASHIMA, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] **75**, 1012 [1955].

⁴⁾ Bezüglich Vorkommen und biol. Wirkungsweise der Fusarinsäure vgl. E. GÄUMANN, Phytopathol. Z. **29**, 1 [1957]; **32**, 359 [1958].

⁵⁾ Helv. chim. Acta **39**, 505 [1956]; **40**, 1016, 2428 [1957].