

Werner Büchner

Zur Kenntnis der sogenannten „Alkalicarbonyle“, IX¹⁾

Untersuchung der Reduktion von Kohlenmonoxid durch aromatische Radikal-Anionen

Aus dem Cyanamid European Research Institute, Cologny/Genf, Schweiz

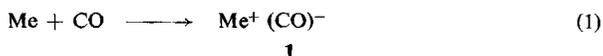
(Eingegangen am 8. September 1965)

Kohlenmonoxid reagiert mit aromatischen Radikalanionen, z. B. mit Natriumnaphthalin, unter Bildung von metallorganischen Verbindungen, welche das Dihydroaromaten-System und die C—Na-Gruppierung enthalten; der Primärschritt ist eine Reduktion des Kohlenmon-

oxids zum Formyl-Radikalanion. Dies ergibt sich aus der Abhängigkeit der Reaktion von den Reduktionspotentialen der Radikalanionen sowie aus der Tatsache, daß Kohlenmonoxid in Gegenwart genügend stark reduzierender Radikalanionen auch auf solche aromatischen Anionen übertragen werden kann, welche allein nicht mit Kohlenmonoxid reagieren. Das unbekannte polarographische Halbstufenpotential des Kohlenmonoxids in wasserfreiem Tetrahydrofuran wird zu ~ -0.4 V geschätzt.

Kohlenmonoxid wird von Alkalimetallen in geeigneten Lösungsmitteln, wie flüssigem Ammoniak, hauptsächlich zu Alkalimetall-acetylendiolaten $\text{MeOC}\equiv\text{COMe}$ reduziert. Daneben entsteht eine metallorganische Verbindung mit der wahrscheinlichen Struktur eines metallierten Glyoxal-enolats $(\text{Me}-\text{C}=\text{O})_n$. Als Intermediärprodukt wurde das nach

Gl. (1) zu erwartende Kohlenmonoxid-Radikalanion (Formyl-Radikalanion) **1** postuliert²⁾.



Die Überführung von Kohlenmonoxid in **1** bzw. in das Formylradikal HCO ist bekannt. So entsteht **1** aus schnellen Wasserstoffatomen und Kohlenmonoxid, wie massenspektroskopisch nachgewiesen wurde³⁾. Bestrahlen wäßriger Lösungen von Kohlenmonoxid mit γ -Strahlen⁴⁾, Photolyse von Jodwasserstoff in Gegenwart von Kohlenmonoxid⁵⁾ sowie die durch Quecksilber photosensibilisierte Reaktion von Wasserstoff mit Kohlenmonoxid⁶⁾ erzeugen HCO .

Nach den Vorstellungen von Green und Linnett⁷⁾ neigt das mit Stickstoffmonoxid isoelektronische **1** zur Dimerisation. Als Dimerisationsprodukte sind **2** und **3** zu erwarten (Gl. 2).

¹⁾ VIII. Mitteil.: W. Büchner, Helv. chim. Acta **48**, 1229 (1965).

²⁾ W. Büchner, Helv. chim. Acta **46**, 2111 (1963).

³⁾ T. M. Donahue und F. Hushfar, Nature [London] **186**, 1038 (1960).

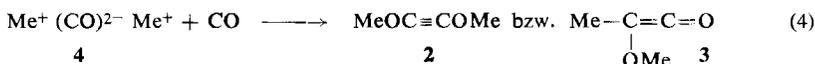
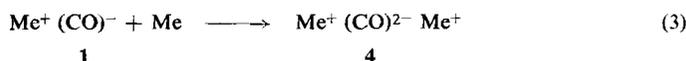
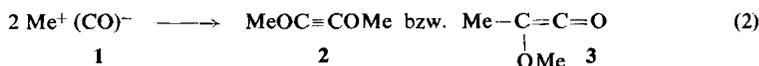
⁴⁾ J. Holian, G. Scholes und J. J. Weiss, Nature [London] **191**, 1386 (1961); Y. Raef und A. J. Swallow, Trans. Faraday Soc. **59**, 1631 (1963).

⁵⁾ G. E. Ewing, W. E. Thompson und G. C. Pimentel, J. chem. Physics **32**, 927 (1960); ebenda **34**, 1067 (1961); F. J. Adrian, E. L. Cochran und V. A. Bowers, ebenda **36**, 1661 (1962).

⁶⁾ L. Farkas und H. Sachsse, Z. physik. Chem., Abt. B **27**, 111 (1934); M. Barak und H. S. Taylor, Trans. Faraday Soc. **28**, 569 (1932).

⁷⁾ M. Green und J. W. Linnett, J. chem. Soc. [London] **1960**, 4959.

Andererseits könnte **1** jedoch nach Gl. (3) durch weitere Elektronenaufnahme in das Formyl-Dianion **4** übergehen, welches als metallorganische Verbindung mit Kohlenmonoxid in bekanntem Sinne⁸⁾ zu **2** bzw. **3** weiterreagieren könnte (Gl. 4):



Diese Überlegungen gaben die Anregung, das CO-Radikalanion als Zwischenprodukt der Kohlenmonoxid-Reduktion zu suchen. Der Versuch, diesen Nachweis mit Hilfe des Elektronenspinresonanz-Spektrums während der Kohlenmonoxid-Absorption einer Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak zu erbringen, scheiterte. Vermutlich ist die Lebensdauer und damit die Konzentration von **1** zu klein.

Das Formyl-Radikalanion **1** sollte sich jedoch durch Abfangreaktionen mit anderen Radikalen nachweisen lassen. Als geeignet boten sich die bei der Einwirkung von Alkalimetallen auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Tetrahydrofuran entstehenden aromatischen Radikalanionen⁹⁾ an.

Tatsächlich absorbiert eine Lösung von Natriumnaphthalin¹⁰⁾ pro Mol Radikalanion ein Mol Kohlenmonoxid. Dabei entsteht entsprechend Gl. (5) Naphthalin (56% des Natriumnaphthalins) zusammen mit CO-haltigen Reaktionsprodukten **5**:



Ar = Naphthalin-Rest

5

Daneben lassen sich geringe Mengen der metallorganischen Verbindung **3** an Hand der bei der Hydrolyse gebildeten Glykolsäure (8% des absorbierten CO) sowie der nach Luftyoxidation der Reaktionsmischung vorhandenen Oxalsäure (10% des absorbierten CO) nachweisen.

Die Reaktionsprodukte **5** enthalten alles Natrium in Form von metallorganischen Verbindungen, wie sich qualitativ aus dem positiven Gilman-Schulze-Test¹¹⁾ sowie quantitativ aus der Reaktion mit n-Butylbromid ergibt.

Aus dem Reaktionsverhalten der metallorganischen Reaktionsprodukte ist der Schluß zu ziehen, daß sie dieselbe $\text{R}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{Na}$ -Gruppierung enthalten, welche als

Intermediärprodukt bei der Umsetzung von lithium- und natriumorganischen Verbindungen mit Kohlenmonoxid diskutiert wurde⁸⁾. So entstehen bei der sauren

⁸⁾ F. G. Fischer und O. Stoffers, Liebigs Ann. Chem. **500**, 253 (1933); H. H. Schlubach, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1910 (1919); M. Ryang und S. Tsutsumi, Bull. chem. Soc. Japan **35**, 1121 (1962).

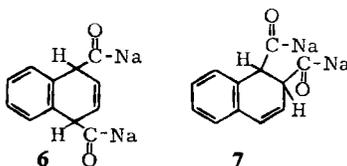
⁹⁾ M. D. Scott, J. F. Walker und V. L. Hansley, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2442 (1936).

¹⁰⁾ Bei der Reduktion von Naphthalin mit Natrium in Tetrahydrofuran entsteht ausschließlich das Monoanion des Naphthalins: G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Z. physik. Chem. **42**, 145 (1964).

¹¹⁾ H. Gilman und F. Schulze, J. Amer. chem. Soc. **47**, 2002 (1925).

Hydrolyse Aldehyde. Die Methylierung mit Methyljodid liefert methoxyhaltige Ketone unbekannter Konstitution. Carbonisierung ergibt Natriumsalze von Carbonsäuren, welche bei saurer Hydrolyse unter Kohlendioxid-Verlust in Aldehyde übergehen. Oxydation mit Sauerstoff führt zur gleichen Mischung von Carbonsäuren, welche auch bei der Carbonisierung von Natriumnaphthalin⁹⁾ entstehen, nämlich 1.4-Dihydro-naphthalin-dicarbonssäure-(1.4) und 1.2-Dihydro-naphthalin-dicarbonssäure-(1.2) zusammen mit α -Naphthoesäure. Bei der Bromierung entstehen Säurebromide, welche sich zu den Naphthalin-dicarbonssäuren-(1.4) und -(1.2) verseifen lassen. Diese Verbindungen werden auch bei der Bromoxydation von 1.4- und 1.2-Dihydro-naphthalin-dicarbonssäuren gebildet⁹⁾.

Aus den genannten Befunden geht hervor, daß in den metallorganischen Reaktionsprodukten **5** das 1.4- und 1.2-Dihydro-naphthalin-System vorhanden ist. Die Reaktionsmischung dürfte somit die Verbindungen **6** bzw. **7** enthalten.



Gestützt werden die Formeln **6** und **7** durch das Infrarotspektrum der Reaktionsprodukte, welches neben aliphatischen C—H-Absorptionsbanden eine in Übereinstimmung mit der negativen Ladung an der C=O-Gruppe beträchtlich langwellig verschobene starke C=O-Absorption zeigt.

Die gefundenen Reaktionsprodukte gestatten keine Aussage darüber, ob Natriumnaphthalin sich gegenüber Kohlenmonoxid als elektronenübertragende oder als metallorganische Verbindung verhält. Eine Unterscheidung kann auf Grund der Tatsache getroffen werden, daß Reaktionen, in denen die Radikalanionen als Elektronenüberträger wirken, von den Elektronenaffinitäten der Reaktionspartner abhängen. Eine systematische Untersuchung der Kohlenmonoxid-Absorption durch Radikalanionen in Abhängigkeit von deren Elektronenaffinität ergab, daß nur die Anionen solcher aromatischen Kohlenwasserstoffe Kohlenmonoxid absorbieren, deren relativ zu Biphenyl bestimmte Reduktionspotentiale¹²⁾ — als Ausdruck für die Elektronenaffinitäten — ≤ 0.14 V (Tab. S. 1488) sind.

In Einklang mit der Tab. stehen die *Schlenkschen* Befunde, wonach Kohlenmonoxid weder mit dem Anion des Tetraphenyläthylens¹³⁾ (Reduktionspotential 0.55 V¹⁴⁾, Halbstufenpotential in 75-proz. Dioxan -2.09 V¹⁵⁾, noch mit Triphenylmethylnatrium¹⁶⁾ (Halbstufenpotential von Triphenylmethyl in 75-proz. Dioxan -1.09 V¹⁷⁾) reagiert. Auch Benzophenonketyl absorbiert kein Kohlenmonoxid. Aus diesen

¹²⁾ G. J. Hoijtink, E. de Boer, P. H. van der Meij und W. P. Wejland, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 75, 487 (1956).

¹³⁾ W. Schlenk und E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 19 (1928).

¹⁴⁾ J. Jagur-Grodzinski, M. Feld, S. L. Yang und M. Szwarc, J. physic. Chem. 69, 628 (1965).

¹⁵⁾ H. A. Laitinen und A. Wawzonek, J. Amer. chem. Soc. 64, 1765 (1956).

¹⁶⁾ W. Schlenk und E. Marcus, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 1664 (1914).

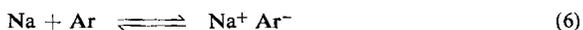
¹⁷⁾ S. Wawzonek und J. Wang Fan, J. Amer. chem. Soc. 68, 2541 (1946).

Absorption von Kohlenmonoxid in Abhängigkeit von den Reduktionspotentialen¹²⁾
 der aromatischen Kohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoff	Monoanionen		Dianionen	
	Reduktionspotential (V)	Reaktion mit Kohlenmonoxid	Reduktionspotential (V)	Reaktion mit Kohlenmonoxid
Biphenyl	0	+		
Naphthalin	0.09	+		
Phenanthren	0.17	—	0.05	+
Triphenylen	0.19	—		
Chrysen	0.38	—		
Pyren	0.60	—		
1.2;5.6-Dibenzanthracen	0.69	—	0.14	+
Anthracen	0.78	—	0.20	—
Acenaphthylen	1.12	—	0.56	—

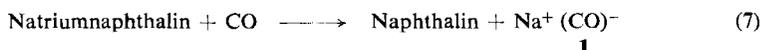
Ergebnissen geht hervor, daß die Reaktion zwischen Kohlenmonoxid und Natriumnaphthalin vorwiegend eine Elektronenübertragung darstellt, wobei als Primärprodukt das Formyl-Radikalanion (1) gebildet werden muß.

Die Reduktion von Kohlenmonoxid könnte aber auch durch Natrium hervorgerufen werden, das nach Gleichung (6) mit den aromatischen Anionen im Gleichgewicht steht.



Derartige, bereits früher^{9,12)} diskutierte Gleichgewichte wurden kürzlich experimentell am System des 4-Äthyl-biphenylnatriums nachgewiesen¹⁸⁾. Die Lage des Gleichgewichts im Falle des Natriumnaphthalins ist nicht bekannt. Es sollte jedoch ziemlich weit auf der Seite des Naphthalin-Anions liegen, da der Extinktionskoeffizient der charge transfer-Absorptionsbande des Natriumnaphthalins kaum von der Temperatur, welche die Lage des Gleichgewichts beeinflusst, abhängt¹⁹⁾. In Übereinstimmung damit erwies sich die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Kohlenmonoxid und Natriumnaphthalin vollkommen unabhängig von der ebenfalls die Lage des Gleichgewichts (6) beeinflussenden Menge an Naphthalin, wie kinetische Messungen ergaben²⁰⁾. Die Kohlenmonoxid-Absorption beruht somit auf einer Reaktion von Kohlenmonoxid mit Natriumnaphthalin und nicht mit Natrium.

Die genannten Ergebnisse zeigen eindeutig, daß Kohlenmonoxid von Natriumnaphthalin zum Formyl-Radikalanion (1) nach Gl. (7) reduziert wird. Das Formyl-



Radikalanion dürfte demnach auch das Intermediärprodukt bei der Kohlenmonoxid-Reduktion durch solvatisierte Elektronen in flüssigem Ammoniak darstellen.

Eine weitere Bestätigung für das intermediäre Auftreten von 1 ergibt sich aus der Tatsache, daß sich in Gegenwart von Natriumnaphthalin Kohlenmonoxid auch auf

¹⁸⁾ A. Rembaum, A. Eisenberg und R. Haack, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2291 (1965).

¹⁹⁾ A. Rembaum und J. Moacanin, J. Polymer. Sci. **B 1**, 41 (1963).

²⁰⁾ Es ist geplant, die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen ausführlich an anderer Stelle mitzuteilen.

solche Radikalanionen (z. B. von Pyren und Anthracen) übertragen läßt, welche ihrer zu hohen Elektronenaffinität wegen nicht mit Kohlenmonoxid, wohl aber mit dem Formyl-Radikalanion zu reagieren vermögen. So absorbiert eine Mischung von Natriumnaphthalin und Dinatriumanthracen wesentlich mehr Kohlenmonoxid als dem Natriumnaphthalin-Gehalt entspricht. Nach Luftyoxydation des Reaktionsgemisches lassen sich dieselben Dihydroanthracen-dicarbonsäuren nachweisen, die auch aus Dinatriumanthracen und Kohlendioxid entstehen.

Die niedrige Ausbeute an Glykolsäure, welche ein Maß für die Dimerisationsprodukte 2 und 3 des Formyl-Radikalanions darstellt²⁾, zeigt, daß sich 1 unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht in starkem Maße dimerisiert. Es wird vielmehr, wie erwartet, von den Radikalanionen unter Bildung der metallorganischen Reaktionsprodukte 5 abgefangen.

Aus den Ergebnissen in der Tab. läßt sich das polarographische Verhalten des Kohlenmonoxids abschätzen. Dessen unbekanntes Halbstufenpotential sollte in wasserfreiem Tetrahydrofuran zwischen demjenigen von Phenanthren (-2.48 V)¹²⁾ und dem des 1,2;5,6-Dibenzanthracen-Monoanions (-2.33 V)¹²⁾ liegen. Versuche, zur Bestätigung dieser Werte die Reduktion von Kohlenmonoxid polarographisch zu messen, brachten in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten²¹⁾ nur negative Ergebnisse. Es konnte keine Welle erhalten werden.

Herrn Dr. F. Calderazzo danke ich für anregende Diskussionen, Herrn Dr. E. A. C. Lucken für ESR-Messungen, Herrn Dr. R. Gerdil für die polarographischen Untersuchungen und Herrn R. Dufaux für seine Hilfe bei der Ausführung der Experimente.

Beschreibung der Versuche

Alle Operationen mit den aromatischen Radikalanionen wurden unter Reinstickstoff ausgeführt.

Ausgangsmaterialien: Die eingesetzten aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden durch Sublimation, Natrium durch Vakuumdestillation gereinigt.

Darstellung von Natriumnaphthalin: In einem 500-ccm-Dreihalskolben, welcher 3.11 g (0.135 g-Atom) Natrium und 250 ccm trockenes Tetrahydrofuran enthält, wurden unter Rühren (Magnetrührer) 18.00 g Naphthalin eingetragen. Nach 20 Stdn. Rühren wurde die grüne Lösung über eine Fritte abgesaugt und das Filtrat mit Tetrahydrofuran auf 300 ccm aufgefüllt.

Die Darstellung aller anderen Radikalanionen aus Natrium und den aromatischen Verbindungen erfolgte analog.

Aromatische Radikalanionen größerer Elektronenaffinität als Natriumnaphthalin (Pyren, Chrysen, Anthracen, Acenaphthylen) wurden auch durch Reduktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Natriumnaphthalin hergestellt, dessen Lösung man unter Rühren zu einer Tetrahydrofuran-Lösung des entsprechenden Kohlenwasserstoffes tropfte.

Quantitative Bestimmung des Radikalanionen-Gehaltes: Zu 10 ccm der Tetrahydrofuranlösungen fügte man 2 ccm n-Butylbromid, worauf sich die Lösungen sofort entfärbten. Anschließend wurden 30 ccm Wasser zugegeben, und das überschüss. n-Butylbromid durch mehrmaliges Ausäthern entfernt. In der wäßrigen, alkalischen Phase bestimmte man die Bromid-

²¹⁾ D. T. Sawyer, R. J. George und R. C. Rhodes, *Analytic. Chem.* **31**, 2 (1959).

Ionen, welche der Menge an Radikalanionen entsprechen, gravimetrisch mit Silbernitrat. 10 ccm obiger Natriumnaphthalin-Lösung ergaben 0.4112 g AgBr, entsprechend 0.330 g (0.218 Mol/l) Natriumnaphthalin.

Reaktion von Natriumnaphthalin mit Kohlenmonoxid: In ein Zweihalskölbchen, das über einen Dreivegehahn mit einem Vakuumsystem und einer quecksilbergefüllten Gasbürette verbunden war, brachte man 100 ccm der 0.218 m Natriumnaphthalin-Lösung und füllte nach mehrmaligem Auspumpen das Reaktionsgefäß mit Kohlenmonoxid. Bei dessen Absorption, welche mit Hilfe der Gasbürette gemessen wurde, färbte sich die grüne Lösung rotbraun; es fiel wenig von einer bräunlichen Festschubstanz aus. Kohlenmonoxid-Aufnahme 481 ccm (Normalbedingungen, entspr. 98%, bezogen auf Natriumnaphthalin).

Die Umsetzung aller anderen Radikalanionen-Lösungen mit Kohlenmonoxid erfolgte entsprechend.

Umsetzungen mit der aus Natriumnaphthalin und Kohlenmonoxid erhaltenen Reaktionslösung

a) *Bestimmung des Na-C-Gehaltes:* Man rührte 5 ccm der Lösung mit 2 ccm *n*-Butylbromid 50 Stdn. Nach Versetzen mit 50 ccm Wasser und Ausäthern des *n*-Butylbromids wurden in der wäbr. Phase die Bromid-Ionen bestimmt. Es entstanden 0.2001 g AgBr (entspr. 99.6% des als Natriumnaphthalin eingesetzten Na).

b) *Oxydation mit Luftsauerstoff:* Durch 30 ccm der rotbraunen Reaktionslösung wurde während 3 Stdn. trockene, kohlendioxid-freie Luft geleitet, wobei sich die Lösung entfärbte und ein gelartiger Niederschlag entstand. Nach Zugabe von Wasser ätherte man das ausgefallene Naphthalin aus. Die in der blaßgelben, wäßrig-alkalischen Phase gelösten Dihydro-naphthalin-carbonsäuren fällte man durch Ansäuern mit verd. Salzsäure. Mehrmaliges Ausäthern ergab 0.6 g eines Carbonsäure-Gemisches, welches papierchromatographisch auf Whatman-Papier Nr. 1 mit *n*-Propanol/2 *n* NH₄OH²²⁾ aufgetrennt wurde. Die *R_F*-Werte der mit einer Lösung von 2 g Glucose und 2 ccm Anilin in Butanol/Äthanol/Wasser (6:2:2)²³⁾ als Indikator sichtbar gemachten Carbonsäuren stimmen mit den Positionen derjenigen Carbonsäuren überein, welche bei der Reaktion einer Natriumnaphthalin-Lösung mit Kohlendioxid nach Scott et al.²⁴⁾ entstehen.

1.4-Dihydro-naphthalin-dicarbonensäure-(1.4) *R_F* 0.24

1.2-Dihydro-naphthalin-dicarbonensäure-(1.2) *R_F* 0.36

α-Naphthoesäure *R_F* 0.68

Zur Isolierung der 1.4-Dihydro-naphthalin-dicarbonensäure-(1.4) wurde das mit Salzsäure ausgefällte Carbonsäure-Gemisch mit wenig Isopropyläther extrahiert, um die 1.2-Dihydro-naphthalin-dicarbonensäure-(1.2) zu entfernen. Den Rückstand (0.15 g) kristallisierte man aus *n*-Propanol um. Schmp. 227–228°. Misch-Schmp. mit authent. Verbindung²⁴⁾ ohne Depression.

In der ausgeätherten wäbr.-sauren Lösung wurde Oxalsäure gravimetrisch mit Calciumchlorid bestimmt. Ausb. 47.1 mg CaC₂O₄·H₂O (10% des absorbierten CO).

c) *Hydrolyse:* 30 ccm der rotbraunen Reaktionslösung wurden mit 50 ccm Wasser versetzt und anschließend ausgeäthert. Die naphthalinhaltige Ätherphase wurde mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bestimmte man das Naphthalin durch Sublimation (Auswaage 1.431 g). Da 100 ccm der Natriumnaphthalin-Ausgangslösung 3.2 g überschüss. Naphthalin enthalten, ergibt sich die von Natriumnaphthalin stammende Naphthalin-Ausb. zu 0.471 g (56%).

²²⁾ J. R. Howe, J. Chromatogr. [Amsterdam] 3, 389 (1960).

²³⁾ F. Cramer, Papierchromatographie, 5. Aufl., S. 156, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962.

²⁴⁾ J. F. Walker und N. D. Scott, J. Amer. chem. Soc. 60, 951 (1938).

Durch Ansäuern der wäßr. Phase mit verd. Salzsäure wurden die wasserunlöslichen Carbonsäuren ausgefällt. Anschließendes mehrmaliges Ausäthern ergab nach Trocknen der Lösung mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels 0.32 g eines Carbonsäure-Gemisches.

Zur Bestimmung von *Glykolsäure* wurde die alkalisch-wäßr. Lösung angesäuert und von den ausfallenden Carbonsäuren abfiltriert. Im Filtrat bestimmte man die Glykolsäure colorimetrisch mit Chromotropsäure und konz. Schwefelsäure^{25,2)}. Ausb. 0.0196 g (8% des absorbierten CO).

d) *Saure Hydrolyse*: 30 ccm der aus *Natriumnaphthalin* und CO erhaltenen Reaktionslösung wurden in 100 ccm 5-proz. Salzsäure eingetragen. Sodann ätherte man alle wasserunlöslichen Produkte aus. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Aus dem Rückstand entfernte man alles Naphthalin durch Sublimation. Der Sublimationsrückstand wurde in Äther aufgenommen. Nach Einleiten von Ammoniak fielen 0.24 g eines Ammoniumsalzgemisches, welches sich papierchromatographisch in die gleichen Carbonsäuren auftrennen ließ, welche bei alkalischer Hydrolyse (siehe c) entstanden.

Das äther. Filtrat der Ammoniumsalze enthielt 0.7 g einer Festsubstanz, die auf Grund ihres IR-Spektrums (starke Bande bei 1700/cm) und ihres Verhaltens gegenüber 2.4-Dinitrophenylhydrazin — es entsteht ein Substanzgemisch, das sich papierchromatographisch an Whatman-Papier Nr. 1 mit Dibutyläther/Dimethylformamid/Tetrahydrofuran (85:15:4)²⁶⁾ auftrennen läßt — als Gemisch verschiedener Aldehyde angesprochen werden muß.

e) *Bromierung*: 50 ccm einer 0.37 m *Natriumnaphthalin*-Lösung wurden langsam mit 5.9 g Brom in 100 ccm Tetrahydrofuran versetzt. Nach Beendigung der sehr lebhaften Reaktion wurde vom ausgefallenen Natriumbromid abfiltriert, das nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Substanzgemisch in 10-proz. *Natronlauge* suspendiert und so lange auf 100° erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden war. Nach Abkühlen und Ansäuern mit verd. Salzsäure isolierte man die entstandenen Carbonsäuren durch mehrmaliges Ausäthern. Papierchromatographisch²²⁾ ließen sich neben zwei unbekanntenen Säuren (R_F 0.81 und 0.93) *Naphthalin-dicarbonensäure-(1.4)* (R_F 0.30₅) und *Naphthalin-dicarbonensäure-(1.2)* (R_F 0.46) nachweisen. Die beiden Dicarbonensäuren wurden zum Vergleich durch Bromierung der entsprechenden Dihydronaphthalin-dicarbonensäuren²⁴⁾ dargestellt.

f) *IR-Spektrum der aus Natriumnaphthalin und Kohlenmonoxid entstehenden Reaktionsprodukte*: Das durch Ausfällen mit Diäthyläther aus der Tetrahydrofuranlösung isolierte, rotbraune, feste Reaktionsprodukt zeigte in KBr folgende Absorptionsbanden (es bedeuten: vw sehr schwach, w schwach, m mittelstark, s stark, vs sehr stark): 3040 (w), 3010 (w), 2960 (m), 2932 (s), 2870 (s), 2810 (w), 1640 (vs), 1590 (s), 1500 (s), 1445 (vs), 1320 (m), 1050 (m), 880 (m), 780/cm (s). Die IR-Aufnahmen wurden mit einem Perkin-Elmer-Gerät mit Gitter-Prismen-Austauscheinheit Mod. 521 ausgeführt.

Reaktion von Natriumnaphthalin mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von Natriumanthracen

Um festzustellen, ob Natriumanthracen, welches selbst *kein* Kohlenmonoxid absorbiert, mit Formyl-Radikalanionen (I) reagiert, wurden folgende Reaktionen ausgeführt: 25 ccm einer 0.334 m Natriumanthracen-Lösung, dargestellt aus Natrium und Anthracen, wurden mit 50 ccm einer 0.37 m Natriumnaphthalin-Lösung vermischt. Die *Kohlenmonoxid*-Absorption betrug 648 ccm (Normalbedingungen). Gleichzeitig wurden 50 ccm derselben Natriumnaphthalin-Lösung mit *Kohlenmonoxid* umgesetzt: CO-Aufnahme 410 ccm (Normalbedingungen).

²⁵⁾ P. Fleury, J. Courtois und R. Perles, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 36/37, 863 (1951).

²⁶⁾ W. J. Schmitt, E. J. Moriconi und W. F. O'Connor, Analytic. Chem. 28, 249 (1956).

Die aus Natriumnaphthalin, Anthracen und Kohlenmonoxid erhaltene Reaktionslösung wurde durch Einleiten eines trockenen Luftstromes oxydiert. Nach Hydrolyse mit 50 ccm Wasser, Ausäthern der wasserunlöslichen Kohlenwasserstoffe und Ansäuern der wäßr.-alkalischen Phase isolierte man die entstandenen Carbonsäuren durch Ausäthern und Abdestillieren des Lösungsmittels. Papierchromatographisch²²⁾ wurden neben den Dihydronaphthalindicarbonsäuren dieselben Anthracencarbonsäuren (R_F 0.40 und 0.50) nachgewiesen, welche auch bei der Umsetzung von Anthracen mit Kohlendioxid entstehen.

*Kinetische Messungen*²⁰⁾: Die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von Natriumnaphthalin mit Kohlenmonoxid wurde bei 25.0° in einer thermostatisierten Apparatur²⁷⁾ durch Messender Kohlenmonoxid-Absorption ermittelt. Zur Anwendung kam zunächst eine 0.03690 *m* Natriumnaphthalin-Lösung in Tetrahydrofuran, dargestellt unter Verwendung eines Natriumüberschusses (6 g Na und 21.0 g Naphthalin).

Zugabe verschiedener Mengen an Naphthalin (2facher, 20facher und 40facher Überschuß) zur Natriumnaphthalin-Ausgangslösung ließ die Geschwindigkeit der Kohlenmonoxid-Absorption vollkommen unbeeinflußt.

Polarographische Untersuchungen am Kohlenmonoxid

Die Messungen wurden mit einem Polarecord E 261 der Firma Metrohm AG an CO-gesättigtem wasserfreiem Dimethylformamid als Lösungsmittel und 0.15 *m* Tetrabutylammoniumjodid als Elektrolyten bei 20 und 12° unter Verwendung der rapidpolarographischen Methode ausgeführt. Es wurde keine Welle erhalten.

²⁷⁾ F. Calderazzo und F. A. Cotton, *Inorg. Chemistry* **1**, 30 (1962).