

ten im folgenden über ein neues Verfahren zur praktisch quantitativen Fragmentierung dieser Verbindungen in heterogener Phase unter äußerst milden Bedingungen. Wie wir fanden, führt die Umsetzung von 1,2-Diolen unterschiedlichen Substitutionsgrades in Gegenwart eines Überschusses an aktiviertem MnO_2 ^[2] und CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur zu Dicarbonylfragmenten^[3].

Wie Tabelle 1 zeigt, gehen ausschließlich 1,2-cis-Diole und entsprechende trans-Verbindungen mit flexibler Anordnung ihrer Hydroxygruppen diese neuartige Fragmentierungsreaktion ein. Selbst sterisch stark gehinderte Diole (siehe letztes Beispiel in Tabelle 1) gehen glatt in die erwarteten Fragmente über. Dagegen verhält sich 9,10-trans-Decalindiol^[4] auch bei wesentlicher Verlängerung der Reaktionszeit vollständig inert.

Bei Vorhandensein von sek.-Hydroxygruppen beobachtet man in Einzelfällen anstatt vollständiger Fragmentierung eine Dehydrierung. So wird z. B. Dodecodial^[5] als Fragmentierungsprodukt des 1,2-cis-Cyclododecandiols^[6] von 14% 1,2-Cyclododecandion^[7] und Spuren α -Hydroxycyclododecanon^[8] begleitet.

Tabelle 1. Verlauf der Mangandioxid-Oxidation von 1,2-Diolen.

Ausgangsmaterial	Produkt	Zeit [h]	Umsatz [%]	Ausb. [%]
		4	100	85
		2	100	70
		72	0	—
		5	100	70

Arbeitsvorschrift:

1 g 9,10-cis-Decalindiol^[4] in 50 ml CH_2Cl_2 werden in Gegenwart von 20 g aktiviertem MnO_2 ^[2] bei Raumtemperatur gerührt. Nach der dünnenschichtchromatographischen Analyse ist das Diol nach 1 h vollständig umgesetzt. Nun wird das MnO_2 über Celite abfiltriert, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer unter Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand destilliert. Man erhält 0.9 g (90%) 1,6-Cyclodecandion vom $F_p = 92\text{--}95^\circ C$ (aus Aceton)^[4].

Die spektralen Daten des gaschromatographisch reinen Dions stimmen mit denen des authentischen Produktes^[4] überein.

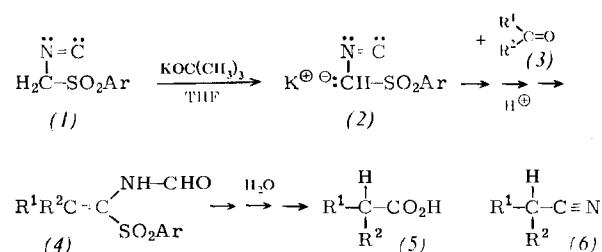
Eingegangen am 5. Februar 1973 [Z 789]

- [1] A. T. Blomquist in K. B. Wiberg: Organic Chemistry. Academic Press, New York 1965, Bd. 5 A.
- [2] Handelsprodukt von E. Merck, Darmstadt, unter dem Namen *Mangan(IV)-oxyd* gefällt aktiv erhältlich.
- [3] Bisher liegt eine Einzelbeobachtung über diese Reaktion vor. E. Adler u. H. D. Becker, Acta Chem. Scand. 15, 849 (1961).
- [4] R. Criegee, Liebigs Ann. Chem. 522, 75 (1936).
- [5] M. Meyer, C. R. Acad. Sci. Paris 204, 1948 (1937).
- [6] M. Ohno, M. Okamoto u. S. Torimitsu, Bull. Chem. Soc. Jap. 39, 316 (1966); Chem. Abstr. 64, 15759c (1966).
- [7] C. W. N. Cumper, G. B. Letton u. A. J. Vogel, J. Chem. Soc. 1965, 2067.
- [8] W. Ziegenbein, Chem. Ber. 94, 2989 (1961).
- [9] Durch LiAlH₄-Reduktion des α,β -Hydroperoxids dargestellt, welches durch Peressigsäure-Behandlung des dem Allylhydroperoxid (7) (zitiert in [10]) entsprechenden Allylkohols gewonnen wird.
- [10] G. Ohloff, J. Becker u. K. H. Schulte-Elte, Helv. Chim. Acta 50, 705 (1967).
- [11] W. Hückel, R. Danneel, A. Schwartz u. A. Gercke, Liebigs Ann. Chem. 474, 121 (1929).
- [12] Durch Behandlung von (+)-Valencen mit Pb(OAc)₄ in Benzol bei 65°C [14] und anschließende Verseifung des Diacetats gewonnen.
- [13] Durch vollständige katalytische Hydrierung (Raney-Nickel/Methanol) eines Gemisches der Verbindungen (3a) und (4a) (zitiert in [15]) gewonnen.
- [14] R. Criegee, Angew. Chem. 70, 173 (1958).
- [15] K. H. Schulte-Elte, B. L. Müller u. G. Ohloff, Helv. Chim. Acta 54, 1899 (1971).

Umwandlung eines Ketons oder Aldehyds in das nächsthöhere Nitril^[1]

Von Ulrich Schöllkopf und Rolf Schröder^[1]

In einer früheren Mitteilung^[2] beschrieben wir die Synthese von *N*-(1-Arensulfonyl-1-alkenyl)formamiden (4) aus α -metallierten Arensulfonyl-methylisocyaniden (2) und Carbonylverbindungen (3) sowie deren Umwandlung durch saure oder alkalische Hydrolyse in die nächsthöhere Carbonsäure (5). Die metallierten Isocyanide (2) erhielten wir durch Umsetzung der Arensulfonyl-methylisocyanide (1) mit Kalium-tert.-butanolat in Tetrahydrofuran^[2]. Die Frage, über welche Zwischenstufen sich die Verseifung (4) → (5) vollzieht, haben wir seinerzeit nicht im Detail geprüft^[2]. Die Beobachtung^[3], daß bei der Umsetzung von Adamantanon mit Tosyl-methylisocyanid in Äthanol/Dimethoxyäthan in Gegenwart von Natriumäthanolat 2-Cyan-adamantan entsteht, ließ vermuten, daß die Nitrile (6) Zwischenstufen der (alkalischen) Verseifung sind, und daß sie unter geeigneten Bedingungen generell aus (4) zu erhalten sind.



[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf und Dr. R. Schröder
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

Dies ist in der Tat der Fall. Wie wir gefunden haben (vgl. Tabelle 1), entstehen die Nitrile (6) in guten Ausbeuten, wenn man die *N*-(1-Arenesulfonyl-1-alkenyl)formamide (4) mit Natriummethanolat in Methanol ca. 15 min unter Rückfluß erhitzt. Die Umwandlung (4) → (6) möchten wir vorbehaltlich einer eingehenden Prüfung über die zu (4) tautomerer Formylimino-Verbindungen (7) formulieren, deren Formylgruppe durch das Methanolat-Ion nucleophil vom Stickstoff verdrängt wird unter gleichzeitiger Eliminierung eines Arenesulfonat-Ions.

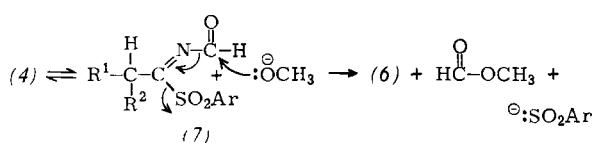


Tabelle 1. Nitrile (6) aus substituierten Formamiden (4),
Ar = *p*-CH₃—C₆H₄.

R ¹	R ²	(6)	Ausb. [%]	K _p [°C/Torr]
C ₆ H ₅	H	Benzylcyanid	81	107/ 12
—(CH ₂) ₅ —		Cyclohexancarbonitril	85	185/760
(CH ₃) ₃ C	H	Neopentylcarbonitril	72	135/760
C ₆ H ₅	CH ₃	α-Methyl-benzylcyanid	69	108/ 12
CH ₃	CH ₃	Isobutyronitril	93 [a]	

[a] Rohausbeute; Produkt identifiziert durch gaschromatographischen Vergleich mit einem authentischen Präparat.

Damit bietet sich nunmehr die Möglichkeit, die durch „Formylaminomethylenierung“^[2] aus Carbonylverbindungen (3) zu erhaltenden substituierten Formamide (4) wahlweise in die nächsthöhere Carbonsäure (5) oder in das nächsthöhere Nitril (6) umzuwandeln.

Allgemeine Vorschrift zur Umwandlung (4) → (6):

0.46 g (20 mmol) Natrium wurden in 30 ml Methanol gelöst. Zu der schwach siedenden Lösung (85 °C Badtemperatur) fügte man 10 mmol *N*-(1-Tosyl-1-alkenyl)formamid (4), Ar = *p*-CH₃—C₆H₄^[2], und erhitzte noch 15 min unter Rückfluß. Man kühlte und entfernte das Solvens bei 25 °C am Rotationsverdampfer im Vakuum. Man versetzte mit 25 ml Wasser, schüttelte zweimal mit je 30 ml Äther aus, trocknete die Extrakte (MgSO₄) und arbeitete sie wie üblich auf. Die Nitrile (6) wurden destilliert (vgl. Tabelle 1).

Eingegangen am 5. Februar 1973 [Z 790]

[1] Synthesen mit α-metallierten Isocyaniden, 25. Mitteilung. – 24. Mitteilung: U. Schöllkopf u. K. Hantke, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[2] U. Schöllkopf, R. Schröder u. E. Blume, Liebigs Ann. Chem. 766, 130 (1972); U. Schöllkopf u. R. Schröder, Angew. Chem. 84, 289 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 311 (1972).

[3] Prof. A. M. van Leusen, Groningen, persönliche Mitteilung; O. H. Oldenziel u. A. M. van Leusen, Synth. Commun. 2, 281 (1972).

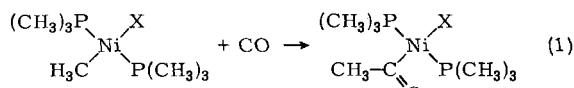
Acetylnickelhalogenide durch CO-Einschiebung in Ni—C-σ-Bindungen

Von Hans-Friedrich Klein^[*]

Bei vielen katalytischen Reaktionen wird die Einschiebung von Kohlenmonoxid in eine intermediäre Nickel-Kohlen-

stoff-Bindung als tragendes Prinzip angesehen^[1]. Allerdings fehlte bisher der Beweis für einen solchen Schritt, da sich Acyl-Nickelverbindungen als Zwischenstufen dieser Prozesse nicht isolieren ließen.

Wir haben gefunden, daß Lösungen von Methylnickelhalogenid-Komplexen^[2] mit sterisch anspruchlosen Trimethylphosphan-Liganden schon bei Normaldruck CO absorbieren.



(1), X = Cl: goldgelbe Nadeln,
Fp = 98–99 °C

(2), X = Br: orangegelbe Nadeln,
Zers. > 88 °C

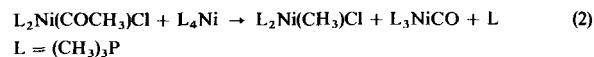
(3), X = J: ziegelrote Kristalle,
Zers. > 95 °C

Die so in glatter Reaktion (in Pentan, 20 °C, quantitative Ausbeute) entstehenden Bis(trimethylphosphan)-acetylnickelhalogenide (1)–(3) sind kristallin isolierbar und weisen im Vergleich mit anderen Acetylverbindungen der Übergangsmetalle^[3] beträchtliche thermische Stabilität auf. Eine Decarbonylierung in Umkehrung von Gl. (1) tritt auch unter drastischen Bedingungen nur in geringem Maße ein. (1) ist sogar im Vakuum transportierbar (80 °C, 0.1 Torr).

Die IR-Spektren aller drei Komplexe enthalten eine sehr starke, breite C=O-Valenzschwingungsbande (1635 bis 1650 cm⁻¹) der nickelständigen Acetylgruppe. Im Bereich der Ni—C-Valenzschwingung finden sich starke Banden bei 538 (1), 537 (2) und 530 cm⁻¹ (3).

Die ¹H-NMR-Spektren werden bei 30 °C durch raschen Ligandenaustausch täuschend einfach: Die Resonanzen der PCH₃- und der COCH₃-Protonen erscheinen als Singulets im Flächenverhältnis 6:1. Erst bei tiefer Temperatur beobachtet man die PCH₃-Resonanz als Pseudotriplett, wie es für die H₃PP'H₃-Spinsysteme zueinander *trans*-ständiger Trimethylphosphan-Liganden typisch ist. Unter diesen Bedingungen (5-proz. in CH₂Cl₂, –40 °C) erscheinen die COCH₃-Protonen durch weitreichende Kopplung mit zwei äquivalenten ³¹P-Kernen als Triplet (⁴J(PH) = 1.4 bis 1.7 Hz). Auch die Produkte der CO-Einschiebungsreaktion nehmen also in Lösung die *trans*-quadratisch-planare Struktur an. Damit ist ein Reaktionsprinzip, das bei Organopalladium- und -platin-Komplexen schon länger bekannt ist^[4], nun auch beim Nickel realisiert.

Das bisher einzige Anzeichen dafür, daß die Carbynylierungsreaktion reversibel ist, liefert die Umsetzung von (1) mit Tetraakis(trimethylphosphan)nickel(0), in deren Verlauf aus der Acetylnickelfunktion tatsächlich ein CO-Ligand mobilisiert wird:



Dieser tritt als der überlegene Ligand im Ni⁰-System an die Stelle eines Phosphan-Liganden, welcher seinerseits vom entstandenen Methylnickelkomplex als zusätzlicher Ligand beansprucht wird^[2].

Es überrascht daher nicht, daß in der kompliziert verlaufenden oxidativen Additionsreaktion von Acetylchlorid an

[*] Dr. H. F. Klein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr