

[1] K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploß, G. Schulz, E. Sturm u. K. H. Vöpel, *Angew. Chem.* 75, 35 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 123 (1963); K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploß u. C. König, *Liebigs Ann. Chem.* 661, 52 (1963); K. Hafner, G. Schulz u. K. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.* 678, 39 (1964); eine quantenchemische Berechnung von (1) führte A. J. Sadlej, *Acta phys. Polon.* 27, 859 (1965), durch.

[2] Der Verbindung (3) liegt das 1,3-Diphenyl-2H-inden zugrunde, dessen 2,2-Dimethylderivat K. Alder u. M. Fremery, *Tetrahedron* 14, 190 (1961), bereitet.

[3] K. Ziegler, K. Richter u. B. Schnell, *Liebigs Ann. Chem.* 443, 161 (1925).

[4] Wir danken Herrn Dr. D. Jung für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren, Herrn Dr. N. Neuner-Jehle für die massenspektrometrische Untersuchung von (3).

[5] R. Kreher u. J. Seubert, *Angew. Chem.* 78, 984 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 967 (1966).

[6] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 742 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 633 (1963).

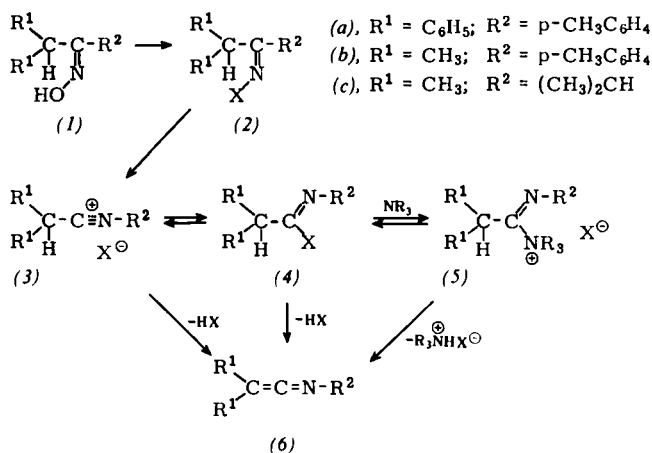
[7] R. Hoffmann u. R. B. Woodward, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 4388 (1965), und frühere Mitteilungen.

[8] Z. Arnold, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* 30, 2783 (1965); (10) läßt sich bei der Vilsmeier-Formylierung des Indens als Zwischenstufe mit ca. 50% Ausbeute isolieren.

Ketenimine durch Beckmann-Umlagerung

Von S. Hünig und W. Rehder^[*]

Die Beckmann-Umlagerung von Oximen (1) wird dadurch ausgelöst, daß die Oxim-OH-Gruppe in eine nucleofuge Abgangsgruppe X verwandelt wird^[1]. Aus (2) entsteht^[2] das schon früh vermutete^[3] Nitrilium-Ion (3), das im Gleichgewicht mit dem Imidsäurederivat (4) stehen kann. (4) – und damit (3) – geht unter HX-Eliminierung in das Ketenimin (6) über, wie die Synthese von (6) aus Imidchloriden (4), X = Cl, mit Triäthylamin in siedendem Toluol beweist^[4]. Möglicherweise wirkt dabei auch (5) mit^[5].



Aus allen Beckmann-Umlagerungen, die sich in aprotischen Solventien in Gegenwart einer genügend starken, schwach nucleophilen Base durchführen lassen, sind also Ketenimine (6) zu erwarten, die sich durch ihre intensive IR-Bande bei ca. 2000 cm^{-1} ^[4] zu erkennen geben.

Diese Bedingungen gelten z.B. für Oximsulfonate (2), $X = RSO_3$ ^[5,6]. Die sterisch abgeschirmte OH-Gruppe in (1a)–(1c) ist mit Benzolsulfonylchlorid nur schwer, mit Methansulfonylchlorid + Triäthylamin infolge der Sulfenzwischenstufe^[7] selbst bei $-15^\circ C$ in Toluol innerhalb 15 min unter Bildung von (2a)–(2c), $X = CH_3SO_3$, zu verestern^[8]. Beim Erwärmen mit überschüssigem Triäthylamin in Toluol auf $100^\circ C$ läuft die Beckmann-Umlagerung bis zur Bildung von (6) ab. Aus (1a) in Toluol entsteht so in 20 min eine Lösung mit 95% (6a), aus (1b) in 90 min eine Lösung mit 83% (6b) und aus (1c) in 55 min eine Lösung mit 80–90% (6c)

(Vergleich der Intensitäten der IR-Banden von (6a) und (6b)^[4] mit Eichlösungen). Die bisher unbekannte Verbindung (6c) zählt zu den wenigen rein aliphatischen Ketenimininen^[4b,9]. Aufarbeitung eines Ansatzes von 3,3 mmol (1a) nach^[10] liefert 38% (6a) vom $F_p = 79-80^\circ C$.

Als Ausgangsmaterial dienten die reinen R^1R^2CH -syn-Oxime (1), deren Konstitution durch Beckmann-Umlagerung zu den entsprechenden Toluididen und durch die niedrige Frequenz des NMR-C–H-Signals^[11] gesichert ist. (1a): $F_p = 190$ bis $191^\circ C$ aus Methanol, $\delta = 6,25$ ppm (Sing.) in DMSO; (1b): $F_p = 96-97^\circ C$ aus n-Pentan^[12], $\delta = 3,57$ ppm (Sept.) in CCl_4 .

Wir teilen diese Ergebnisse^[13] mit, da inzwischen die Reaktionsfolge (1) \rightarrow (6) durch Einsatz von Triphenylphosphindibromid, dessen Reaktion mit Benzaldoxim bekannt war^[14], verwirklicht wurde^[15].

Eingegangen am 30. Januar 1968 [Z 739]

[*] Prof. Dr. S. Hünig und Dipl.-Chem. W. Rehder
 Institut für Organische Chemie der Universität
 87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] Vgl. P. A. Smith in P. de Mayo: *Molecular Rearrangements*. Interscience, New York 1963, Part 1, S. 483; W. Z. Heldt u. L. G. Donaruma, *Org. Reactions* 11, 1 (1960).

[2] C. A. Grob, A. P. Fischer, W. Raudenbusch u. J. Zergenyi, *Helv. chim. Acta* 47, 1003 (1964).

[3] W. A. Waters: *Physical Aspects of Organic Chemistry*. van Nostrand, New York 1936; L. P. Hammett: *Physical Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York 1940.

[4a] C. L. Stevens u. J. C. French, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 657 (1953).

[4b] C. L. Stevens u. J. C. French, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 4398 (1954).

[5] Derartige Addukte sind bei der Beckmann-Umlagerung von Cyclohexanoxim-benzolsulfonat in Gegenwart von Pyridin nachgewiesen worden: S. Hünig, W. Gräßmann, V. Meuer u. E. Lücke, *Chem. Ber.* 100, 3024 (1967).

[6a] M. Kuhara: *Beckmann Rearrangement*. Kyoto University, Kyoto, Japan 1926.

[6b] P. Oxley u. W. F. Short, *J. chem. Soc. (London)* 1948, 1514.

[6c] R. Huisgen, J. Witte u. I. Ugi, *Chem. Ber.* 90, 1844 (1957).

[7] G. Opitz, *Angew. Chem.* 79, 161 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 107 (1967).

[8] Vgl. auch W. E. Truce u. A. R. Naik, *Canad. J. Chem.* 44, 297 (1966).

[9] L. A. Singer u. G. A. Davis, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 598 (1967).

[10] C. L. Stevens u. R. J. Grasser, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 6057 (1957).

[11] A. C. Huitric, D. B. Roll u. J. R. de Boer, *J. org. Chemistry* 32, 1661 (1967).

[12] Analog zu (1b), $R^2 = C_6H_5$; H. M. Kissman u. J. Williams, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 5323 (1950).

[13] W. Rehder, Diplomarbeit, Universität Würzburg, Dezember 1967, nach Vorversuchen von W. Gräßmann, Dissertation, Universität Würzburg, 1965.

[14] L. Horner, H. Oediger u. H. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.* 636, 26 (1959).

[15] M. Masaki, K. Fukui u. M. Ohta, *J. org. Chemistry* 32, 3564 (1967).

Neue Metallkomplexe des Tetracyanäthylens

Von M. Herberhold^[*]

$Ni(CO)_4$ setzt sich mit Tetracyanäthylen (TCNE) in einer Redoxreaktion^[1,2] zum Salz $Ni^{2+}(TCNE^-)_2$ um^[1]. Bestrahlt man jedoch die gelbe Lösung von TCNE in Benzol in Gegenwart eines Hexacarbonylmetalls $M(CO)_6$, so entstehen unter Ersatz eines CO-Liganden die Monosubstitutionsprodukte $(TCNE)M(CO)_5$ ($M = Cr, Mo, W$). Diese photochemische Substitution, durch die hier erstmals TCNE-Komplexe mit Metallen der VI. Nebengruppe dargestellt werden konn-