

Abb. 1. Differenzen ($\Delta\delta$) zwischen den chemischen Verschiebungen der Protonen in einigen Brückenkopfcarbeniumionen (δ_{k+}) und in den entsprechenden Stammkohlenwasserstoffen (δ_{kw}). Die $\Delta\delta$ -Werte von (5) sind auf 1-Methoxybicyclo[3.2.2]nonan [5] bezogen.

der Kohlenwasserstoffe Trishomobarrelen und Trishomobullvalen^[7,8] und einer Reihe von Brückenkopfderivaten dieser Systeme^[3,8]. Beim Vergleich der NMR-Daten von (2) und (4) mit denen des kürzlich untersuchten 1-Bicyclo[3.2.2]nonyl-Kations (5)^[5] fallen zwei wesentliche Unterschiede auf (vgl. Abb. 1). Die Entschirmung des Brückenkopfprotons in (2) und der drei „Gerüst“-Dreiringprotonen in (4) ist erheblich geringer als die des Brückenkopfprotons in (5). Dagegen sind sämtliche „Flügel“-Dreiringprotonen in (2) und (4) vergleichbar stark entschirmt, während in (5) die zum Carbeniumzentrum β -ständigen Protonen deutlich schwächer entschirmt sind als die α -ständigen.

Olah et al. haben die starke Entschirmung des Brückenkopfprotons in (5) auf eine Ladungsdelokalisierung zurückgeführt, die einerseits durch die zum Brückenkopf-p-Orbital parallel angeordneten σ -Orbitale der C—C-Bindungen und zum anderen direkt durch den Raum („Käfig-Effekt“) wirken kann^[5]. Es ist verständlich, daß wegen der starreren Geometrie in (2) der Abstand zwischen den beiden Brückenkopf-C-Atomen größer und damit die Ladungsdelokalisierung durch den Raum kleiner ist als in (5). Jedoch muß offenbar in (2) und (4) auch die durch die Cyclopropyl-C—C-Bindungssorbitale vermittelte Ladungsdelokalisierung auf den gegenüberliegenden Brückenkopf wesentlich geringer sein als diejenige durch die C—C- σ -Bindungen in (5). Die zum Carbeniumionenzentrum α -ständigen Cyclopropanringe in (2) und (4) wirken in ihrer Gesamtheit als gute Elektronendonoren, daher ist die positive Ladung nahezu gleichmäßig auf alle Zentren dieser „Flügel“-Cyclopropanringe delokalisiert^[9].

Die erstaunlich hohe Stabilität von (2) legte den Versuch nahe, das 1,5-Dichlortrishomobarrelen (6a)^[11] mit SbF_5 in SO_2ClF bei $-78^\circ C$ umzusetzen. Tatsächlich entstand dabei in glatter Reaktion eine klare Lösung, deren 1H -NMR-Spektrum nur drei Liniengruppen bei $\delta = 2.55$

(q/3H_c), 3.41 (q/3H_b) und 3.75 ppm (t/6H_a) aufwies. Doppelresonanzaufnahmen ergaben, daß sich durch Einstrahlung bei $\delta = 2.55$ ppm die Signale bei 3.41 und 3.75 ppm zu einem Triplet bzw. Dublett vereinfachten. Die Lösung konnte schrittweise bis auf $0^\circ C$ erwärmt werden, ohne daß eine Veränderung im 1H -NMR-Spektrum eintrat^[12].

Nach diesen Befunden könnte die Lösung das 1,5-Trishomobarrelyldikation (7) enthalten, das durch die zu beiden Carbeniumionenzentren α -ständigen „Flügel“-Cyclopropanringe genau wie (2) sowohl thermodynamisch als auch kinetisch stabilisiert würde. Einen chemischen Hinweis darauf erhielt man wie oben bei (2) und (4) durch Absaugen mit Kohlenmonoxid und Natriummethanolat in Methanol; die Trishomobarrelen-1,5-dicarbonsäure (6b)^[6] konnte in 74% und das 1,5-Dimethoxytrishomobarrelen (6c)^[6] in 5% Ausbeute isoliert werden.

Die 1H -NMR-spektroskopischen und chemischen Befunde wären allerdings auch vereinbar mit dem Vorliegen eines 5-Chlortrishomobarrelylmonokations, dessen Chlorsubstituent einem schnellen intermolekularen Austausch unterliegt^[14].

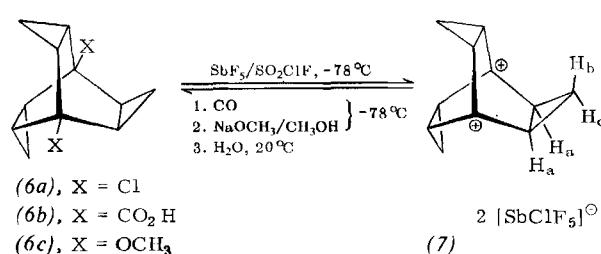
Eingegangen am 13. Dezember 1972 [Z 780]

- [1] R. C. Fort u. P. von R. Schleyer, *Advan. Alicycl. Chem.* 1, 283 (1966); *Chem. Rev.* 64, 277 (1964).
- [2] P. Brenneisen, C. A. Grob, R. A. Jackson u. M. Ohta, *Helv. Chim. Acta* 48, 146 (1965).
- [3] A. de Meijere, D. Kaufmann u. O. Schallner, *Angew. Chem.* 83, 404 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 417 (1971).
- [4] Vgl. P. von R. Schleyer, R. C. Fort, W. E. Watts, G. A. Olah, M. B. Comisarov u. C. A. Cupras, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 4195 (1964).
- [5] G. A. Olah, G. Liang, J. R. Wiseman u. J. A. Chong, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 4927 (1972).
- [6] Die Strukturen aller neuen Verbindungen sind aufgrund spektroskopischer Befunde (NMR- und Massenspektren) sowie befriedigender C,H-Analysenergebnisse gesichert.
- [7] A. de Meijere u. C. Weitemeyer, *Angew. Chem.* 82, 359 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 376 (1970).
- [8] A. de Meijere u. O. Schallner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] Das steht im Einklang mit den Ergebnissen theoretischer Untersuchungen [10], wonach der Cyclopropanring zwar mit einem benachbarten positiven Zentrum stark konjugiert, jedoch den Konjugationseffekt nur schlecht weiterleiten vermag.
- [10] L. D. Kispert, C. Engelman, C. Dyas u. C. U. Pittman jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6948 (1971).
- [11] (6a) wurde als Nebenprodukt bei der Photochlorierung von Trishomobarrelen mit tert.-Butylhypochlorit erhalten; bei Verwendung eines zweifachen Überschusses von tert.-Butylhypochlorit war (6a) Hauptprodukt [8].
- [12] Dagegen lagert sich das 1-Bicyclo[3.2.2]nonyl-Kation bei $-60^\circ C$ [5] und das 1-Bicyclo[2.2.2]octyl-Kation bereits bei $-78^\circ C$ rasch um [13].
- [13] G. A. Olah u. G. Liang, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6872 (1971).
- [14] Vorläufige ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten deuten darauf hin, daß in der Lösung ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen drei kationischen Spezies existiert: wahrscheinlich einem Monokationmonochlorid, einem Monokationmonochlorid- SbF_5 -Komplex und dem Dikation (7). — Dr. G. D. Mateescu, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio (USA), hat uns mitgeteilt, daß er kürzlich das Congressan-Dikation charakterisierte; vgl. Diss. Abstr. Int. B 32, 3223 (1971); *Chem. Abstr.* 76, 98566f (1972).

Überführung vicinaler Diole in Dicarbonylverbindungen durch Mangandioxid

Von Günther Ohloff und Wolfgang Giersch^[*]

Methoden zur oxidativen Spaltung vicinaler Glykole beanspruchen erhebliches präparatives Interesse^[11]. Wir berich-



[*] Dr. G. Ohloff und W. Giersch
Firmenich SA, Forschungslaboratorium
CH-1211 Genf 8 (Schweiz)

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.

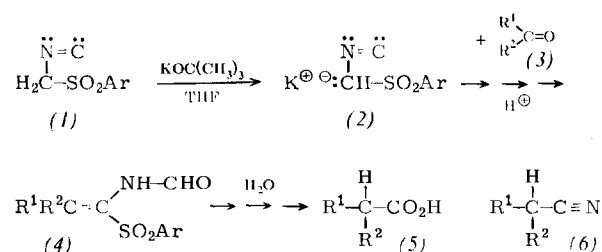
Eingegangen am 5. Februar 1973 [Z 789]

- [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