

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-Arensulfonyl-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) tautomeren Formylimino-Verbindungen (7) formulieren, deren Formylgruppe durch das Methanolat-Ion nucleophil vom Stickstoff verdrängt wird unter gleichzeitiger Eliminierung eines Arensulfinat-Ions.

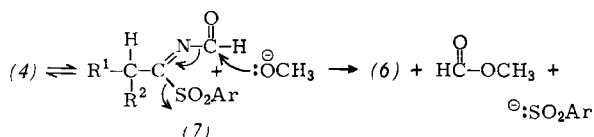


Tabelle 1. Nitrile (6) aus substituierten Formamiden (4), Ar = *p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	(6)	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	Benzylcyanid	81	107/ 12
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	H	Cyclohexanecarbonitril	85	185/760
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	H	Neopentancarbonitril	72	135/760
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	α-Methyl-benzylcyanid	69	108/ 12
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Isobutyronitril	93 [a]	

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

Damit bietet sich nunmehr die Möglichkeit, die durch „Formylaminomethylenierung“<sup>[2]</sup> 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*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>[2]</sup>, 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 (MgSO<sub>4</sub>) 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. Oldenzil u. A. M. van Leusen, Synth. Commun. 2, 281 (1972).

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

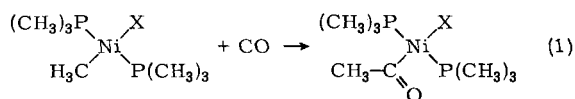
Von Hans-Friedrich Klein<sup>[\*]</sup>

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

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

stoff-Bindung als tragendes Prinzip angesehen<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2]</sup> mit sterisch anspruchslosen Trimethylphosphan-Liganden schon bei Normaldruck CO absorbieren.



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

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

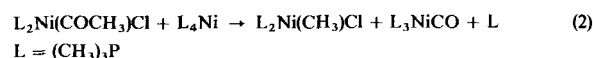
(3), X = J: ziegelrote Kristalle, Zers. > 95 °C

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<sup>[3]</sup> 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<sup>-1</sup>) der nickelständigen Acetylgruppe. Im Bereich der Ni—C-Valenzschwingung finden sich starke Banden bei 538 (1), 537 (2) und 530 cm<sup>-1</sup> (3).

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren werden bei 30°C durch raschen Ligandenaustausch täuschend einfach: Die Resonanzen der PCH<sub>3</sub>- und der COCH<sub>3</sub>-Protonen erscheinen als Singulets im Flächenverhältnis 6:1. Erst bei tiefer Temperatur beobachtet man die PCH<sub>3</sub>-Resonanz als Pseudotriplett, wie es für die H<sub>3</sub>PPH<sub>3</sub>-Spinsysteme zueinander *trans*-ständiger Trimethylphosphan-Liganden typisch ist. Unter diesen Bedingungen (5-proz. in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –40°C) erscheinen die COCH<sub>3</sub>-Protonen durch weitreichende Kopplung mit zwei äquivalenten <sup>31</sup>P-Kernen als Triplett (*J*<sub>CP</sub> = 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<sup>[4]</sup>, nun auch beim Nickel realisiert.

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



Dieser tritt als der überlegene Ligand im Ni<sup>0</sup>-System an die Stelle eines Phosphan-Liganden, welcher seinerseits vom entstandenen Methylnickelkomplex als zusätzlicher Ligand beansprucht wird<sup>[2]</sup>.

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

$[(CH_3)_3P]_4Ni^{[5]}$  die nach Gl. (2) zu erwartenden Komplexe auch wirklich als Hauptprodukte gefunden werden.

Somit wird jetzt auch klar, warum bei der oxidativen Addition von Acylhalogeniden an phosphorsubstituierte  $Ni^0$ -Verbindungen stets Decarbonylierung eintritt<sup>[6]</sup>, während sich nur im Falle der  $Ni^0$ -Komplexe mit den CO-ähnlichen Isocyanid-Liganden auch die Acyl-Stufe beobachten läßt<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 5. Januar 1973 [Z 799]

[1] D. R. Fahey, Organometal. Chem. Rev. 7, 270 (1972).

[2] H. F. Klein u. H. H. Karsch, Chem. Ber. 105, 2628 (1972).

[3] G. W. Parshall u. J. J. Mrowca, Advan. Organometal. Chem. 7, 157 (1968); P. K. Maples u. C. S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6645 (1968); R. B. King u. M. S. Saran, Inorg. Chem. 10, 1861 (1971).

[4] G. Booth u. J. Chatt, J. Chem. Soc. A 1966, 634.

[5] H. F. Klein u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 82, 885 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 903 (1970).

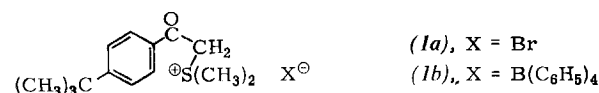
[6] J. Ashley-Smith, M. Green u. F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1969, 3019.

[7] S. Otsuka, A. Nakamura u. T. Yoshida, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7196 (1969).

## Das Tetraphenylborat-Ion als NMR-Verschiebungsreagens bei Sulfonium-Verbindungen<sup>[1]</sup>

Von Günter Paulus Schiemenz und Hans Peter Hansen<sup>[\*]</sup>

Sulfonium-Salze wie (1a) und (1b) assoziieren in wenig polaren Solventien zu kurzlebigen Kontaktionenpaaren, in denen die Ladungszentren einander möglichst nahekommen.



Ist  $B(C_6H_5)_4^-$  das Gegenion, so gelangen vor allem Protonen in  $\alpha$ -Stellung zum Onium-Zentrum in eine Position über einem der Phenylringe des Anions; sie werden hinsichtlich ihrer NMR-Signale dadurch stark „beschriftet“<sup>[2]</sup>.

So ist das S—CH<sub>3</sub>-Signal von (1b) gegenüber dem des Bromids (1a) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> um 1.8 ppm; das S—CH<sub>2</sub>—CO-Signal um 3.1 ppm zu höherem Feld verschoben (vgl. Tabelle 1). Im weniger polaren CDCl<sub>3</sub> sind die Effekte, besonders

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Sulfonium-Salze (1).

	Konz. [b]	$\delta$ in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ppm) [a]		
		S—CH <sub>3</sub>	S—CH <sub>2</sub> —CO	C—CH <sub>3</sub>
(1a) [c]	0.068	3.355	6.270	1.340
(1b) [d]	0.071	1.595	3.190	1.350
(1a)/(1b) ca. 1:1	0.069	2.240	4.325	1.350

	Konz. [b]	$\delta$ in CDCl <sub>3</sub> (ppm) [a]		
		S—CH <sub>3</sub>	S—CH <sub>2</sub> —CO	C—CH <sub>3</sub>
(1a) [c]	0.080	3.480	6.180	1.315
(1b) [d]	0.034	1.190	2.865	1.340

[a] Gerät: Varian A-60; gegen (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si als interner Standard.

[b] mol Salz/1000 g Solvens.

[c] Aus *p*-tert.-Butyl-phenacylbromid und Dimethylsulfid in Benzol bei Raumtemperatur; Fp = 120–121 °C.

[d] Fast quantitative Fällung aus äquimolaren wäßrigen Lösungen von (1a) und Na[B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; Fp = 156 °C.

[\*] Prof. Dr. G. P. Schiemenz und Dipl.-Chem. H. P. Hansen  
Institut für Organische Chemie der Universität  
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

für S—CH<sub>3</sub>, noch drastischer (2.3 bzw. 3.3 ppm Hochfeld-Verschiebung). Die (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Protonen befinden sich hingegen nicht mehr über einem der Phenylringe des Anions, sondern erreichen bei freier Rotation um die C—C<sub>arom.</sub>-Bindung den geringsten Abstand zu ihm etwa in der Ringebene. Entsprechend erfahren die Signale (wie bei *p*-tert.-Butylbenzyl-ammonium-Salzen<sup>[1,3]</sup>) eine geringe Tieffeld-Verschiebung; wiederum ist der Anioneneffekt in CDCl<sub>3</sub> größer als in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (vgl. Tabelle 1).

(1a)/(1b)-Mischungen zeigen vollständige Ausmittelung. Die Signale können daher ohne Signalverbreiterung innerhalb der durch die reinen Salze gegebenen Grenzen durch die Wahl der relativen Konzentrationen an jede beliebige Stelle verschoben werden. B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> ist also für Sulfonium-Kationen ein wirkungsvolles Kernresonanz-Verschiebungsreagens.

Eingegangen am 18. Dezember 1972 [Z 792]

[1] Ionen, 9. Mitteilung. – 8. Mitteilung: G. P. Schiemenz, Tetrahedron 29, 741 (1973).

[2] Zum Ausdruck vgl. P. Hamm u. W. von Philipsborn, Helv. Chim. Acta 54, 2363 (1971).

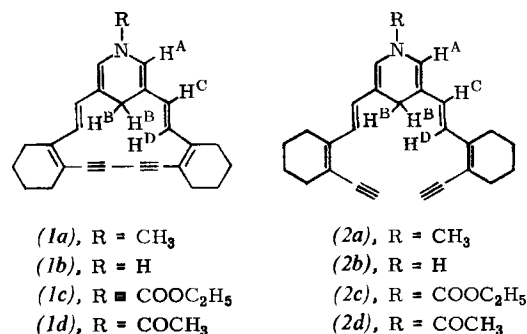
[3] G. P. Schiemenz, Org. Magn. Resonance, im Druck; J. Mol. Struct., im Druck.

## Synthese eines methylen-überbrückten Didehydroaza[21]annulens, eines diatropen Heteroannulens<sup>[1][\*\*\*]</sup>

Von Philip J. Beeby und Franz Sondheimer<sup>[\*]</sup>

Wir haben kürzlich die Synthesen der methylen-überbrückten Didehydroaza[17]annulene (1a) bis (1d) beschrieben<sup>[2,3]</sup>. Der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Vergleich dieser 18- $\pi$ -Elektronensysteme mit den Modellverbindungen (2a) bis (2d) ergab, daß die Aza[17]annulene einen diamagnetischen Ringstrom aufweisen, d.h. diatrop sind<sup>[4]</sup>.

Das zu ihrer Synthese dienende Verfahren schien auch zur Herstellung der vinylogenen methylen-überbrückten Didehydroaza[19]- und -[21]annulene brauchbar. Diese Substanzen wurden gebraucht, um zu prüfen, ob die elektromagnetischen Eigenschaften bei den Heteroannulenen mit 4n+2 und 4n  $\pi$ -Elektronen ebenso alternieren wie bei den carbocyclischen Annulenen<sup>[4]</sup>. Die angestrebten Synthesen sind uns gelungen. Wir beschreiben hier das methylen-überbrückte Didehydroaza[21]annulen (7) und in der folgenden Mitteilung das entsprechende Aza[19]annulen.



[\*] Dr. P. J. Beeby [\*\*] und Prof. Dr. F. Sondheimer  
Chemistry Department, University College  
Gordon Street, London WC1H 0AJ (England)

[\*\*] Gegenwärtige Anschrift: Syntex Research,  
Palo Alto, California 94304 (USA).

[\*\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council finanziell unterstützt.