

Atome wie Schwefel durch Signalüberlagerung vieler Bilder sichtbar gemacht werden^[4].

Eingegangen am 23. Januar 1974 [Z 8]

[1] R. M. Henkelman u. F. P. Ottensmeyer, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 68, 3000 (1971); H. Hashimoto, A. Kumao, K. Hino, H. Yutsumoto u. A. Ono, Jap. J. Appl. Phys. 10, 1115 (1971); H. Formanek, M. Müller, M. H. Hahn u. T. Koller, Naturwissenschaften 58, 339 (1971); A. V. Crewe, J. Wall u. J. Langmore, Science 168, 1338 (1970).

[2] R. F. Whiting u. F. P. Ottensmeyer, J. Mol. Biol. 67, 173 (1972).

[3] A. A. Larson, C. Moore, J. Sprague, B. Cloke, J. Moss u. J. O. Hoppe, J. Amer. Chem. Soc. 78, 3210 (1956).

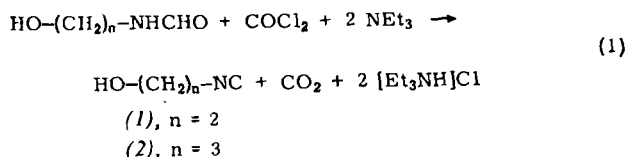
[4] F. P. Ottensmeyer, E. E. Schmidt u. A. J. Olbrecht, Science 179, 175 (1973); F. P. Ottensmeyer, E. E. Schmidt, T. Jack u. J. Powell, J. Ultrastruct. Res. 40, 546 (1972).

Reaktionsweisen von 2- und 3-Hydroxyalkylisocyaniden mit Metallverbindungen; Oxazolidin- und Perhydrooxazin-ylidenkomplexe von Palladium, Platin und Gold^[**]

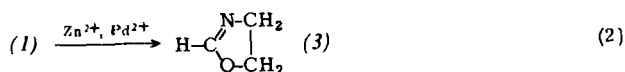
Von Klaus Bartel und Wolf Peter Fehlhammer^[*]

Isocyanide werden durch Koordination an ein Metallzentrum im allgemeinen stabilisiert. Wir haben gefunden, daß umgekehrt an sich stabile Isocyanide mit OH-Gruppen in 2- oder 3-Position im Kontakt mit Metall-Ionen aktiviert werden und zu N,O-Heterocyclen isomerisieren.

2-Hydroxyäthylisocyanid (1) [$K_p = 54\text{--}55.5^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr] und 3-Hydroxypropylisocyanid (2) [$K_p = 48\text{--}50^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr] sind aus den entsprechenden Formamiden mit Phosgen als wasserentziehendem Mittel nach Gl. (1) gut zugänglich (Molverhältnis 1:1). Mit überschüssigem Phosgen bilden sich hingegen die kristallinen Bis(isocyanalkyl)carbonate^[1].



Bereits nach Zugabe weniger Körnchen ZnSO_4 oder PdCl_2 zu (1) setzt eine lebhafte exotherme Reaktion ein, die quantitativ zu 2-Oxazolin (3) führt.



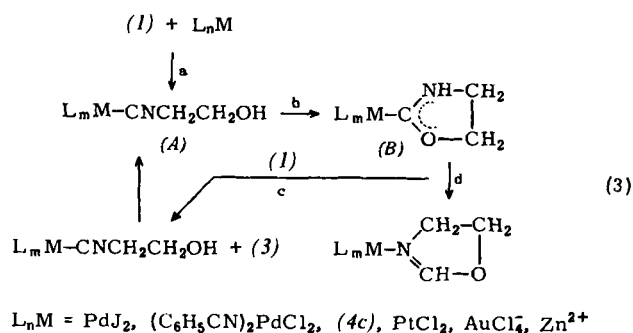
Die vollständige Cyclisierung von (2) zum 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazin erfordert mehrtägiges Erwärmen (60°C)^[2].

Das Reaktionsschema [Gl. (3)] für die katalytische Isomerisierung von (1) wird durch Isolierung und Charakterisierung der Isocyanid- und Carben-Zwischenstufen (A) bzw. (B) gestützt.

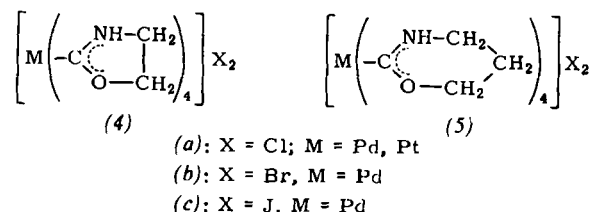
Bei stöchiometrischem Verhältnis $L_n\text{M}$ /Isocyanid und geeigneter Metall-Komplexkomponente $L_n\text{M}$ gelingt es, die Reaktionsfolge auf Stufe (A) oder (B) anzuhalten, was mit katalytischen Mengen an Metallsalz infolge des Substitutionsschritts c nicht möglich ist. Bei der Umsetzung der Carbonylverbindungen $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ sowie $\text{C}_4\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ mit (1) oder (2) entstehen so ausschließlich stabile „offenkettige“ Isocyanid-Komplexe vom Typ (A): $(\text{OC})_5\text{M}-\text{CN}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; $n = 2, 3$) bzw. $(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$.

[*] Dr. W. P. Fehlhammer und Dipl.-Chem. K. Bartel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[**] Metallkomplexe mit mehrfunktionellen Isocyaniden, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

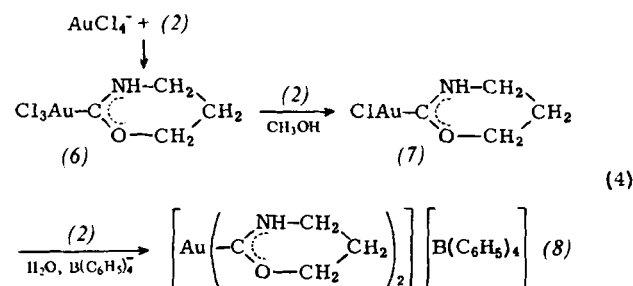


Hingegen sind Komplexe vom Typ (A) mit $\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}$ oder Pt^{II} extrem instabil und isomerisieren sofort zu Oxazolidin-2-ylidenkomplexen (4) des Typs (B). Lediglich eine Gelbfärbung der Methylenchloridphase, die bei der Umsetzung von darin suspendiertem PdJ_2 mit (1) kurzzeitig auftritt, zeigt an, daß Stufe (A) überhaupt durchlaufen wird. Im Falle des deutlich weniger reaktiven (2) erweist sich diese Zwischenstufe als langlebig genug, um IR-spektroskopisch untersucht zu werden: die intensive Absorption bei 2240 cm^{-1} ist zweifellos einer komplexgebundenen Isocyanid-Spezies $\{\text{Pd}^{\text{II}}-\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}$ zuzuordnen, die neben freiem (2) $[\nu(\text{NC}): 2150 \text{ sst}, 2167 \text{ Sch cm}^{-1}]$ vorliegt. Ein hoher $\Delta\nu$ - (bzw. ν -)Wert, wie er direkt dem Spektrum zu entnehmen ist, korreliert demnach auch hier mit einer hohen Reaktivität des Isocyanid-Liganden gegenüber dem nucleophilen Partner^[3].



Neben ihrer starken Bildungstendenz – die intermolekulare Addition von Alkoholen an (koordinierte) Isocyanide gelang in wenigen Fällen und dann nur unter vergleichsweise energiereichen Reaktionsbedingungen^[4, 5] – fällt die außerordentliche Stabilität der salzartigen Komplexe (4) und (5) – Zersetzung erst oberhalb 160°C – auf. Aus ihren wäßrigen Lösungen werden mit $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ acetonlösliche Tetraphenylborate gefällt. Beim Einwirken einer wäßrig-acetonischen Lösung von (4c) auf PdJ_2 entstehen orangefarbene Kristalle von $[\text{Pd}(\text{oxazolidin-2-yliden})_4][\text{PdJ}_4]$.

$\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ in Methanol oder Wasser ergibt mit (1) oder (2) augenblicklich schwerlösliche, gelbe Gold(III)-Carbenkomplexe (6), die von überschüssigem Isocyanid langsam zu den Gold(I)-Komplexen (7) und (8) reduziert werden.



Schließlich liefert die stöchiometrische Umsetzung von (1) mit ZnCl_2 , das erwartungsgemäß die Carben-Zwischenstufe (B) nicht zu stabilisieren vermag, nach Gl. (3, d) quantitativ Dichlorobis(2-oxazolin)zink(II).

Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)palladium(II)-dijodid (4c):

Zur Suspension von PdJ_2 in wenig Aceton oder Methylenchlorid gibt man unter Rühren (1) im Molverhältnis 1:4. Es entsteht eine gelbe Lösung, aus der nach wenigen Sekunden weißes (4c) analysenrein ausfällt. Nach Waschen mit Aceton und Äther wird am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute praktisch 100%.

Eingegangen am 4. Februar,
in veränderter Form am 21. Februar 1974 [Z 42]

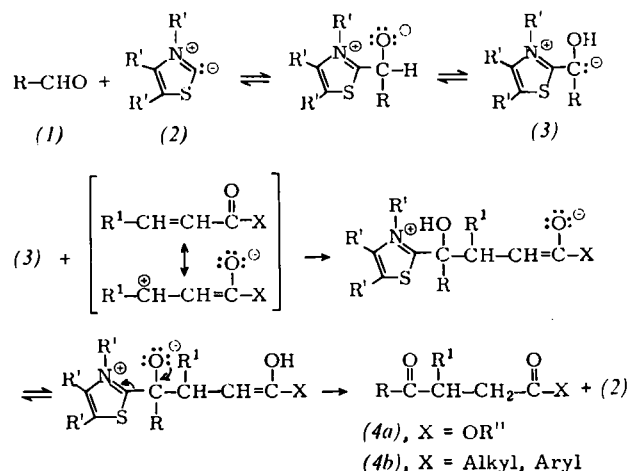
- [1] I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer u. K. Offermann, *Angew. Chem.* 77, 492 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 472 (1965).
[2] Vgl.: U. Schöllkopf u. R. Jentsch, *Angew. Chem.* 85, 355 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 323 (1973).
[3] J. Chatt, R. L. Richards u. G. H. D. Royston, *J. C. S. Dalton* 1973, 1433.
[4] E. M. Badley, J. Chatt u. R. L. Richards, *J. Chem. Soc. A* 1971, 21; B. Crociani, T. Boschi u. U. Belluco, *Inorg. Chem.* 9, 2021 (1970).
[5] T. Saegusa u. Y. Ito in I. Ugi: *Isonitrile Chemistry*, Academic Press, New York 1971, S. 69.

Addition aliphatischer Aldehyde an aktivierte Doppelbindungen^[1]

Von Hermann Stetter und Heinrich Kuhlmann^[*]

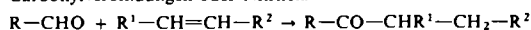
Aromatische und heterocyclische Aldehyde können unter Cyanidionen-Katalyse an α,β -ungesättigte Nitrile, Ester und Ketone addiert werden. Infolge der starken Basizität der Cyanide lassen sich aliphatische Aldehyde unter diesen Bedingungen jedoch nicht einsetzen.

Wir fanden, daß bei Verwendung von Thiazolium-Salzen, deren katalytische Wirksamkeit bei der Bildung von Acyloinen bekannt ist^[2], unter Zusatz von Basen sowohl aromatische und heterocyclische Aldehyde als auch aliphatische Aldehyde (1) an α,β -ungesättigte Nitrile, Carbonsäureester und Ketone addiert werden können. Es entstehen γ -Ketonitrile, γ -Ketocarbonsäureester (4a) bzw. γ -Diketone (4b). Der Reaktionsverlauf unterscheidet sich von dem früher angegebenen^[3] nur durch die Bildungsweise des intermediären Carbanions (3).



[*] Prof. Dr. H. Stetter und Dipl.-Chem. H. Kuhlmann
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1

Tabelle 1. Beispiele für die Reaktion von Aldehyden mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen oder Nitrilen.



R	R ¹	R ²	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr] Fp [°C]	Lit.
CH ₃	H	COCH ₃	50	185-192/760 [a]	[4]
CH ₃	H	C≡N	30	100-103/12 [b]	[6]
n-C ₃ H ₇	H	COCH ₃	62	45-48/0.2	
n-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	60	158-164/0.2	
n-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	COCH ₃	40	95-100/0.2	
α -Furyl	H	C≡N	60	104-105/0.35	[8]
α -Furyl	H	COOC ₂ H ₅	38	115-120/0.5	[8]
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	75	124-126	[9]

[a] Dioxim: Fp = 134-135°C [5].

[b] 4-Nitrophenylhydrazon: Fp = 178-179°C [7].

Die Reaktion kann in polaren Lösungsmitteln, z. B. Alkoholen, Dimethylformamid, Wasser und entsprechenden Gemischen durchgeführt werden. Bei den Beispielen in Tabelle 1 wurden folgende Reaktionsbedingungen angewendet:

Eine Lösung von 1 mol Aldehyd (1), ca. 0.1 mol Thiazolium-Salz (z. B. 3-Benzyl-5-(2-hydroxyäthyl)-4-methyl-thiazoliumchlorid oder 3-Äthyl-5-(2-hydroxyäthyl)-4-methyl-thiazoliumbromid), 0.2 mol Triäthylamin oder ähnlichen Basen und 1 mol der α,β -ungesättigten Verbindung in 1500 ml Methanol, Äthanol oder Gemischen mit Dimethylformamid oder Wasser werden 24 h unter Stickstoff auf ca. 60-70°C erhitzt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das Produkt fraktionierend destilliert oder umkristallisiert.

Eingegangen am 3. Mai 1974 [Z 35]

- [1] 5. Mitteilung über die Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen. - 4. Mitteilung: H. Stetter u. M. Schreckenberger, *Chem. Ber.* 107 (1974), im Druck.
[2] R. Breslow, *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 3719 (1958); U. Tagaki u. H. Hara, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 891.
[3] H. Stetter u. M. Schreckenberger, *Angew. Chem.* 85, 89 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 81 (1973).
[4] K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongartz, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 66, 1355 (1933).
[5] C. Paul, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 18, 59 (1885).
[6] G. B. Buckley, T. J. Elliott, F. G. Hunt u. A. Lowe, *J. Chem. Soc.* 1947, 1505.
[7] E. O. Leupold u. H. Vollmann, *DRP* 691 621 (1940); I. G. Farbenindustrie.
[8] E. B. Knott, *J. Chem. Soc.* 1947, 1190.
[9] A. Smith, *J. Chem. Soc.* 57, 645 (1890).

Ein neuer einkerniger, in zweiter Sphäre inhomogener Metallo-Komplex in Bis(jodomercurio)hydroxomercurio-oxonium-perchlorat, $[\text{O}(\text{HgJ})_2\text{HgOH}]\text{ClO}_4^{[**]}$

Von Klaus Köhler, Gerhard Thiele und Dietrich Breiting^[*]

Im Zusammenhang mit Studien an Mercurio-jodonium-Derivaten^[1,2] haben wir auch die Struktur einer von Hayek^[3] als $[\text{Hg}(\text{HgJ}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$ formulierten Verbindung röntgenographisch aufgeklärt.

Diese intensiv gelbe Verbindung kristallisiert aus Lösungen von HgO und HgJ_2 in 20proz. HClO_4 als trapezförmige Plättchen. Ihre kristallographischen Daten wurden mit einem auto-

[*] Prof. Dr. D. Breiting, Dr. K. Köhler und Prof. Dr. G. Thiele
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Egerlandstraße 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.