

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 Methylenglykoldiethylether gibt man unter Röhren (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. Oeffermann, *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. Bellucco, *Inorg. Chem.* 9, 2021 (1970).

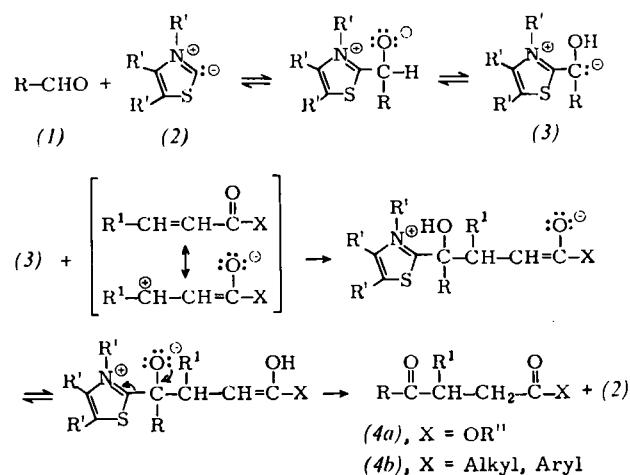
[5] T. Saegusa u. Y. Ito in I. Ugi: *Isonitrile Chemistry*. Academic Press, New York 1971, S. 69.

Addition aliphatischer Aldehyde an aktivierte Doppelbindungen^[1]

Von Hermann Stetter und Heinrich Kuhlmann^[*]

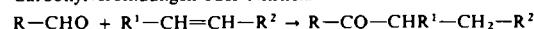
Aromatische und heterocyclische Aldehyde können unter Cyanidionen-Katalyse an α,β -ungesättigte Nitrile, Ester und Ketone addiert werden. Infolge der starken Basizität der Cyanide lassen sich aliphatische Aldehyde unter diesen Bedingungen jedoch nicht einsetzen.

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 77–78	[8]
α -Furyl	H	COOC ₂ H ₅	38	115–120/0.5 52–53	[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. Schreckenberg, *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. Schreckenberg, *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. Paal, *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 691621 (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, $[O(HgJ_2)_2HgOH]ClO_4$ ^[**]

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

Im Zusammenhang mit Studien an Mercurio-jodonium-Derivaten^[1, 2] haben wir auch die Struktur einer von Hayek^[3] als $[Hg(HgJ_2)_2](ClO_4)_2$ 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. Breitinger, 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.

matischen Vierkreisdiffraktometer (Hilger-Watts, Typ Y 290; Mo_K-Strahlung; Graphit-Monochromator) gemessen^[4] [Elementarzelle: $a = 1047.9(4)$, $b = 1302.2(1.1)$, $c = 754.5(5)$ pm; $\beta = 90.31(3)^\circ \approx 1.576(1)$ rad; Raumgruppe C_{2h}^5 -P2₁/n; $Z = 4$; $d_{\text{ref}} = 6.31$, $d_{\text{pyk}} = 6.25$ g cm⁻³]. Die Strukturbestimmung mit 1135 unabhängigen Reflexen führte nach dreidimensionalen Fourier-Methoden zu einem vollständigen Strukturmodell (R-Wert 0.062 nach empirischer Absorptionskorrektur)^[2]. Nach diesem Modell trifft die Hayeksche Formulierung^[3] nicht zu; vielmehr liegen im Gitter planare Bis(jodomercuro)hydroxo-mercurio-oxonium-Ionen $[\text{O}(\text{HgJ})_2\text{HgOH}]^+$ (Abb. 1) und ClO_4^- -Ionen vor. Damit ist unseres Wissens erstmals ein einkerniger, in zweiter Sphäre inhomogener Metallo-Komplex aufgefunden worden.

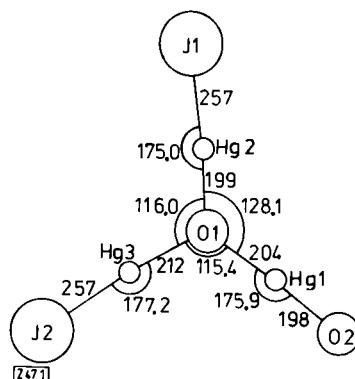


Abb. 1. Struktur des Kations $[\text{O}(\text{HgJ})_2\text{HgOH}]^+$; Atomabstände [pm] und Bindungswinkel [$^\circ$].

Die Abweichungen des Schweratomgerüsts von C_{2v} -Symmetrie sind durch verschiedene starke zusätzliche Wechselwirkungen zwischen ClO_4^- -Ionen und Hg-Atomen des Kations bedingt; intermolekulare, die Symmetrie störende Kontakte bestehen auch zwischen J- und Hg-Atomen.

Der gemittelte Abstand zwischen dreibindigem Sauerstoff und Quecksilber $R(\text{O}-\text{Hg}) = 205$ pm stimmt mit den Abständen in $[\text{O}(\text{HgCl})_3]^+$ ($R(\text{O}-\text{Hg}) = 205$ pm)^[5] überein. Die beiden gleichen Abstände $R(\text{Hg}-\text{J}) = 257$ pm sind gegenüber der vergleichbaren gelben Modifikation von HgJ_2 ($R(\text{Hg}-\text{J}) = 261.7$ pm)^[6] signifikant verkürzt (Effekt der positiven Formalladung am Sauerstoff-Zentralatom). Ähnlich extrem kurze Abstände wie zwischen Hg(1) und dem Hydroxysauerstoff O(2) ($R(\text{Hg}-\text{O}) = 198(3)$ pm; Abb. 1) sind nur von Na_2HgO_2 ($R(\text{Hg}-\text{O}) = 196$ pm; Standardabweichung nicht angegeben)^[7] bekannt.

Das Vorliegen einer in so ungewöhnlicher Form an Quecksilber koordinierten Hydroxygruppe, deren Proton sich röntgenographisch nicht lokalisieren lässt, und die Ausbildung einer schwachen H-Brückenbindung zu einem ClO_4^- -Ion konnten schwingungsspektrometrisch gesichert werden. Im isotopen, analog darstellbaren Tetrafluoroborat $[\text{O}(\text{HgJ})_2\text{HgOH}]^+\text{BF}_4^-$ ist diese H-Brücke zwischen dem komplexen Kation und dem Anion nach Aussage der sich sonst völlig entsprechenden Schwingungsspektren noch schwächer.

Eingegangen am 8. März 1974 [Z 47]

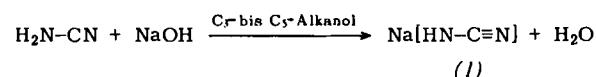
CAS-Registry-Nummern:
 $[\text{O}(\text{HgJ})_2\text{HgOH}]^+\text{ClO}_4^-$: 52165-26-1.

- [1] D. Breitinger u. K. Köhler, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8, 957 (1972).
- [2] K. Köhler, Dissertation, Universität Erlangen 1973.
- [3] E. Hayek, Z. Anorg. Allg. Chem. 223, 382 (1935).
- [4] Herrn Dr. G. Liehr danken wir für die Messungen.
- [5] K. Aurivillius, Ark. Kemi 22, 517, 534 (1964).
- [6] G. A. Jeffrey u. M. Vasse, Inorg. Chem. 6, 396 (1967).
- [7] R. Hoppe u. H. J. Röhrborn, Z. Anorg. Allg. Chem. 329, 110 (1964).

Besseres Darstellungsverfahren für Mononatrium-cyanamid

Von Stefan Weiss und Helmut Krommer^[*]

Mononatrium-cyanamid (Natrium-hydrogencyanamid) (1) – von Interesse als Ausgangsstoff für Synthesen – ist nach einem fast hundert Jahre alten Verfahren durch Umsetzung von Cyanamid mit Natriumäthanolat in wasserfreiem Äthanol zugänglich^[1]. Auf der Suche nach einem technisch brauchbaren Herstellungsweg haben wir gefunden, daß Cyanamid mit Natriumhydroxid in alkoholischer Suspension bei Raumtemperatur glatt unter ausschließlicher Bildung von (1) reagiert, wenn man als Reaktionsmedium aliphatische Alkohole mit drei bis fünf C-Atomen verwendet^[2]. Wichtig ist, daß dieses Verfahren *reines* Mononatrium-cyanamid in *quantitativer Ausbeute* ergibt.



Arbeitsvorschrift:

Zur Lösung von 84.1 g (2.00 mol) Cyanamid in 500 ml Isopropanol gibt man unter heftigem Rühren 80.0 g (2.00 mol) feingepulvertes Natriumhydroxid, wobei die Temperatur durch Kühlen auf 25°C gehalten wird. Nach ca. 3 h lässt sich durch Filtration und Vakuumtrocknung (40–50°C) ein farbloses, lockeres, feuchtigkeitsempfindliches Pulver isolieren: 127 g (99%) reines (1), charakterisiert durch Elementaranalyse und argentometrische Cyanamid-Bestimmung.

Eingegangen am 16. April 1974 [Z 49]

[*] Dr. S. Weiss und H. Krommer
 Forschungsabteilung
 Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke AG
 8223 Trostberg, Postfach 1150/1160

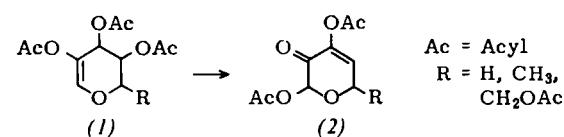
[1] E. Drechsel, J. Prakt. Chem. (2) 11, 311 (1875).

[2] Dt. Pat.-Anm. P 23 58 903.9, 27. November 1973.

Ergiebige Synthese von Zucker-3,2-enolen^[1] aus 2-Hydroxyglykalen und ihre Umwandlung in γ -Pyrone

Von Eleonore Fischer und Frieder W. Lichtenthaler^[*]

Obwohl schon früh^[2] als hypothetische Zwischenstufen der lange bekannten Umwandlungen acylierter Aldos-2-ulosen in Kojisäure-Derivate^[3] formuliert, sind Zucker-3,2-enolone^[1] des Typs (2) bislang nur von Hexosen in Form der 1-O-Methyl-Verbindungen erhalten worden^[4], und zwar jeweils durch Oxidation schwierig zugänglicher, partiell acylierter Hexoside und anschließende β -Eliminierung. Wir beschreiben hier eine ergiebige Synthese 1-acylierter 3,2-Enolone aus 2-Hydroxyglykal-Estern (1) → (2), die auf Hexosen, Desoxy-hexosen und Pentosen anwendbar ist und über 1-Halogen-Derivate auch die 1-Alkoxy-Verbindungen auf einfache Weise zugänglich macht.



Die bei Addition von Chlor^[5] an die Perbenzoyl-2-hydroxyglykale (3a)–(3c) primär gebildeten, nur bei niedriger Tempera-

[*] Dipl.-Chem. E. Fischer und Prof. Dr. F. W. Lichtenthaler
 Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
 61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2