

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Überführung von Ammoniak- in Ketimin-Liganden – ein einfaches Synthesprinzip für Ketimin-Komplexe^[1]

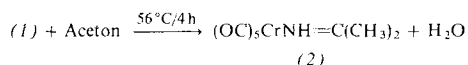
Von Dieter Sellmann und Ernst Thallmair^[*]

Komplexe mit Aldimin- oder Ketimin-Liganden $R^1R^2C=NH$ ($R^1, R^2 = H, \text{Alkyl oder Aryl}$) können aus Metallverbindungen und Ketiminen, Oximen, Diazoderivaten sowie auch anderen Stickstoffverbindungen dargestellt werden. Ausgehend von Ketiminen bleibt man dabei auf in Substanz isolierbare aromatische Ketimine, z. B. Diphenylmethanimin, beschränkt^[2]. Bisher nicht bekannt ist unseres Wissens die Kondensation von Ammoniak-Komplexen mit Carbonyl-Verbindungen:



Dieser Reaktion könnte im Hinblick auf die katalytische Luftoxidation von Ammoniak zu Hydrazin über Ketazin-Zwischenstufen Bedeutung zukommen: Ketazine, aus denen hydrolytisch Hydrazin freisetzbar ist, lassen sich durch Luftoxidation von Ketiminen herstellen^[3], die direkte Synthese der erforderlichen Ketimine aus freiem Ammoniak und Ketonen stößt hingegen auf Schwierigkeiten^[4].

Wir fanden nun eine einfache Synthese des Ketimingerüsts aus komplexgebundenem NH_3 und Ketonen: $(OC)_5CrNH_3$ (1) ergibt mit einem Überschuß von Aceton in Gegenwart eines Trocknungsmittels ($MgSO_4$) den Imin-Komplex (2)^[5] in 75 % Ausbeute.



(2) bildet sich auch schon bei Raumtemperatur, wobei Zusatz von Basen die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Wir nehmen daher an, daß an der Bildung von (2) das Anion von (1), $[(OC)_5CrNH_2]^-$, beteiligt ist.

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Sellmann und Dipl.-Chem. E. Thallmair
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

Das Reaktionsprinzip läßt sich auf andere aliphatische Ketone übertragen, z. B. erhält man aus (1) und Cyclohexanon nach 5 h bei $55^\circ C$ $(OC)_5CrNH=C_6H_{10}$ (3) in 78 % Ausbeute.

Bei der Kondensation niedriger aliphatischer Ketone wie Aceton mit freiem Ammoniak lassen sich keine Ketimine, sondern nur höhermolekulare Folgeprodukte isolieren^[4]. Die Bildung von (2) und (3) zeigt, daß sich bei der Verwendung komplexgebundenen Ammoniaks diese Kondensation auf der ersten Stufe anhalten läßt, da das in freiem Zustand instabile Ketimin-Gerüst durch die Komplexbildung stabilisiert wird.

Arbeitsvorschrift:

1.00 g (4.8 mmol) (1) werden in 30 ml Aceton zusammen mit 30 mg $KOCH_3$ und 2 g $MgSO_4$ 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Filtration und Einengen des Filtrats bleibt ein gelbes Öl zurück. Durch Chromatographie in Pentan/Toluol (1:1) bei $-20^\circ C$ an SiO_2 (Säule: $l=80$, $\phi=1.5$ cm; Merck-Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.200 mm) werden daraus 0.89 g reines, kristallines (2) erhalten (75 %).

Eingegangen am 12. Juni 1975 [Z 269]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

CAS-Registry-Nummern:

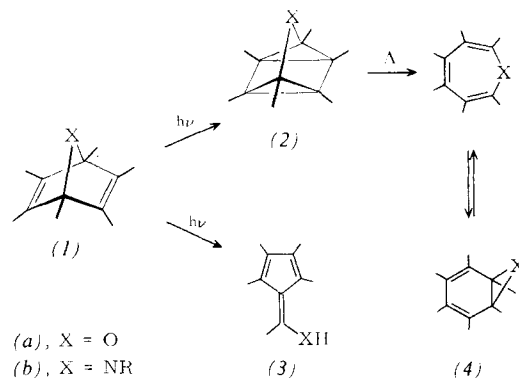
(1): 15228-27-0 / (2): 28394-70-9 / (3): 28294-78-2 / Aceton: 67-64-1
Cyclohexanon: 108-94-1 / $MgSO_4$: 7487-88-9.

- [1] Reaktionen an komplexgebundenen Liganden, 17. Mitteilung. Vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Düsseldorf, 9. 4. 1975. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 16. Mitteilung: D. Sellmann u. E. Kleinschmidt, *Angew. Chem.* 87, 595 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, 571 (1975).
- [2] A. Misono, T. Osa u. S. Koda, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 41, 373 (1968).
- [3] Vgl. Th. Kauffmann, *Angew. Chem.* 86, 321 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 291 (1974).
- [4] Vgl. S. Patai: *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*. Wiley-Interscience, London 1970, S. 61.
- [5] E. O. Fischer u. L. Knauf, *Chem. Ber.* 103, 1262 (1970).

7-Oxanorbornadien – 3-Oxaquadricyclan^[**]

Von Horst Prinzbach und Horst Babsch^[*]

Die Synthese von 3-Oxa- (2a) und 3-Azaquadricyclanen (2b) und damit von Oxepinen (4a)^[1a] bzw. Azepinen (4b)^[1b] aus 7-Oxa- (1a) bzw. 7-Azanorbornadienen (1b) blieb wegen



[*] Prof. Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. H. Babsch
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Dr. H. Fritz danken wir für die ^{13}C -, Herrn Dr. W. J. Richter für einige MS-Messungen.