

erste Zone enthält (7a) und (8a), die gelbe zweite Zone (9) und die ebenfalls gelbe dritte Zone (10a). – Die luftstabilen Kristalle von (10a) bzw. (10b) schmelzen bei 168 bzw. 170 °C unter Zersetzung, (9) bei 143 °C. Die Ausbeuten an (10a) bzw. (10b) betragen 2 bzw. 6%.

Eingegangen am 20. Oktober 1980,
in geänderter Fassung am 24. März 1981 [Z 911]

- [1] a) L. Knoll, J. Organomet. Chem. 148, C25 (1978); b) J93, 47 (1980).
- [2] J. C. Baldwin, N. L. Keder, C. E. Strouse, W. C. Kaska, Z. Naturforsch. B35, 1289 (1980).
- [3] a) W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Korte, J. Am. Chem. Soc. 96, 2847 (1974); b) H. Blau, W. Malisch, Angew. Chem. 92, 1063 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 1019 (1980).
- [4] IR, ν_{CO} [cm⁻¹]: Kristalle (Nujol, KBr) von (2a) 1998 sh, 1962 vs, 1940 s, 1825 w, 1775 s, 1745 s; (2a') 1994 sh, 1973 vs, 1932 s, 1820 m, 1738 vs; (2b) 1998 m, 1952 vs, 1930 s, 1802 sh, 1780 s. In CH_2Cl_2 -Lösung: 1985 vs, 1943 s, 1782 s (*cis/trans* 3 : 1). – ¹H-NMR, δ -Werte (300 MHz, CDCl_3 -Lösung, int. TMS, Raumtemperatur): (2a) 10.29 (s, 1H), 8.38 (s, 1H), 4.74 (s, 10H); (2b) 9.54 (s, 2H), 4.77 (s, 10H). – MS, m/z : (2a) 340 (Molekülion, 16.5%); (2b) 340 (Molekülion, 30%).
- [5] Monokline Kristalle aus Ether/Pentan, $\text{C}_{2h}^5\text{P}_{21}/n$, $a=900.0(12)$, $b=2277.2(22)$, $c=656.7(16)$ pm, $\beta=103.69(27)^\circ$, $Z=4$; 752 Reflexe ($I>3\sigma(I)$), vorläufiger R -Wert 0.098.
- [6] W. A. Herrmann, Angew. Chem. 90, 855 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 800 (1978); W. A. Herrmann, J. Planck, D. Riedel, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, E. Guggolz, B. Balbach, J. Am. Chem. Soc. 103, 63 (1981); W. A. Herrmann, J. Planck, Z. Naturforsch. B85, 680 (1980).
- [7] C. E. Sumner Jr., P. E. Reley, R. E. Davis, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 102, 1752 (1980).
- [8] IR [cm⁻¹]: (10a) ν_{CO} 1927 vs, 1867 vs, 1855 vs, 1830 sh, ν_{COCH_3} , 1690 m; (10b) ν_{CO} 1922 vs, 1863 vs, 1852 vs, 1830 sh, ν_{COCH_3} , 1690 s. – ¹H-NMR (300 MHz, δ -Werte, CDCl_3 , int. TMS, 20 °C): (10a) 7.89 (m, 1H), 7.46, 7.32 (m, 13H), 4.34 (s, 5H), 1.89 (s, 3H); (10b) 7.89 (br, 1H), 7.42, 7.30 (m, 13H), 4.16 (d, 4H), 1.96 (s, 3H), 1.92 (s, 3H). – ³¹P-NMR (90 MHz, δ -Werte, CDCl_3 , H_3PO_4 ext.): (10b) 95.92 (br). – MS, m/z : (10b) 494 (Molekülion, 3.5%); (9) 304 (Molekülion, 100%).
- [9] Tetragonale Kristalle aus Ether/Pentan, $\text{C}_2^2\text{P}_{41}$, $a=1003.5(4)$, $c=2392.2(9)$ pm, $Z=4$; 779 Reflexe ($I>2.5\sigma(I)$), $R_w=0.046$.

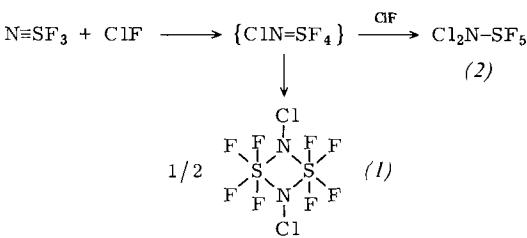
Dimeres *N*-Chloriminoschwefeltetrafluorid, ein Cyclodiaza- λ^6 -thian mit hexakoordiniertem Schwefel^{**}

Von Alfred Waterfeld und Rüdiger Mews[†]

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

Die bisher bekannten Cyclodiaza- λ^6 -thiane^[1] enthalten ausschließlich tetrakoordinierte Schwefelatome. Bei der Umsetzung von NSF_3 mit ClF konnten wir neben dem als Produkt dieser Reaktion schon beschriebenen^[2] *N,N*-Dichloramino-schwefelpentafluorid (2) auch das neue Cyclodiaza- λ^6 -thian (1) mit hexakoordinierten Schwefelatomen isolieren.

Ob der viergliedrige Heterocyclus durch direkte Dimerisierung des *N*-Chlorimino-schwefeltetrafluorids oder über



[†] Prof. Dr. R. Mews, Dr. A. Waterfeld
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

ionische Zwischenstufen entsteht, ist noch ungeklärt. *N*-Alkylimino-schwefeltetrafluoride wie z. B. CH_3NSF_4 ^[3] dimerisieren nicht.

Die farblose Verbindung (1) schmilzt bei 4 °C, der Dampfdruck bei 20 °C beträgt etwa 7 Torr. Während sie sich in Glasgefäßen bei Raumtemperatur zersetzt, scheint sie in passivierten Metallgefäßen stabil zu sein.

Charakterisiert wurde (1) durch Elementaranalyse und spektroskopische Methoden. Das EI-Massenspektrum (70 eV, kalte Quelle) zeigt neben dem Molekülion bei m/z 314 (36%) die Fragmente $(M-\text{ClF})^+$ 260 (20), CINSF_4^+ 157 (85), CINSF_3^+ 138 (34), SF_5^+ 127 (40), NSF_3^+ 103 (12), SF_3^+ 89 (100). Im FI-Massenspektrum wird neben M^+ auch $(M-\text{ClF})^+$ gefunden. Die IR- und Raman-Spektren weisen keine Koinzidenzen auf^[4], das Molekül ist wahrscheinlich zentrosymmetrisch mit *trans*-Anordnung der beiden Chloratome. Die NMR-Daten sind unter der vereinfachenden Annahme eines A_2B_2 -Spektrums näherungsweise: $\delta(\text{F}_A)=76.1$, $\delta(\text{F}_B)=49.4$, $J(\text{AB})=141$ Hz.

Arbeitsvorschrift

In einen Monelzylinder werden 22.9 g (0.42 mol) ClF und 21.8 g (0.212 mol) NSF_3 bei –196 °C kondensiert. Die Reaktionsmischung wird langsam auf –78 °C, dann auf Raumtemperatur erwärmt (Vorsicht! Bei zu schnellem Erwärmen kommt es zu heftigen Explosionen). Fraktionierende Kondensation (–50, –95, –196 °C) im Ölumpenvakuum ergibt in der ersten Kühlfalle 1.2 g (1) (3.6% Ausbeute) und in der zweiten Falle 5.3 g (2) (11.8%)^[2], das geringe Anteile Verunreinigungen^[5] enthält.

Eingegangen am 2. Juni 1980 [Z 910]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 79593-52-5 / (2): 22650-46-0 / CIF: 7790-89-8 / NSF_3 : 15930-75-3.

- [1] K. D. Schmidt, R. Mews, O. Glemser, Angew. Chem. 88, 646 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 614 (1976); F. M. Tesky, R. Mews, B. Krebs, ibid. 91, 231 (1979) bzw. 18, 235 (1979); H. W. Roesky, M. Aramaki, L. Schönsfelder, Z. Naturforsch. B33, 1072 (1978).
- [2] A. F. Clifford, G. R. Zeilenga, Inorg. Chem. 8, 979 (1969).
- [3] R. Mews, Angew. Chem. 90, 561 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 530 (1978).
- [4] Allerdings wurden die Spektren in unterschiedlicher Phase aufgenommen [IR (gas): 970 (s), 930 (vw), 889 (vs), 854 (vw), 811 (s), 777 (m), 617 (w), 578 (sh), 568 (m); Raman (flüss.): 665 (m), 611 (w), 536 (w), 463 (w), 369 (vw), 350 (s), 293 (w), 207 (w), 182 (w)].
- [5] SF_5NSF_4 und $(\text{SF}_3)_2\text{NH}$, die auf anderem Wege besser zugänglich sind (A. Waterfeld, R. Mews, noch unveröffentlicht).

Cyanierung tertiärer Alkylchloride:

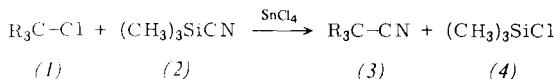
Eine neue Methode zur geminalen Dialkylierung von Ketonen^{**}

Von Manfred T. Reetz und Ioannis Chatziosifidis[†]

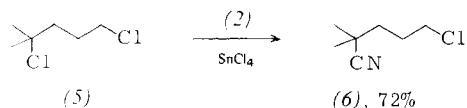
Die ambidenten Cyanid-Ionen^[1] reagieren mit $\text{S}_{\text{N}}2$ -aktiven primären und sekundären Alkylhalogeniden gemäß der Kornblum-Regel^[2] und dem HSAB-Prinzip^[3] am C-Atom unter Bildung von Nitrilen^[4]. Bei tertiären Alkylhalogeniden wird lediglich HX eliminiert^[5]. Werden $\text{S}_{\text{N}}1$ -Bedingungen gewählt, so findet in einer Ritter-Reaktion *N*-Alkylierung statt^[6]. Um das klassische Problem der Cyanierung tertiärer Alkylhalogenide [(1) → (3)] dennoch zu lösen, setzten wir diese mit dem leicht zugänglichen Trimethylsilylcyanid^[7] (2) in Gegenwart katalytischer Mengen SnCl_4 um.

[†] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dipl.-Chem. I. Chatziosifidis
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Wie die Tabelle 1 verdeutlicht, können tatsächlich die gewünschten tertiären Nitrile leicht gewonnen werden. Erwähnt sei die CC-Verknüpfung von *exo*-2-Chlor-2-methyl-norbornan (*1j*), die mit 100proz. Stereoselektivität zum *exo*-Nitril (*3j*) führt. Bemerkenswert ist auch die strenge Chemospezifität bei der Reaktion von (*5*): es entsteht ausschließlich das tertiäre Nitril (*6*).



Diese CC-Verknüpfung ist deshalb präparativ interessant, weil die Produkte vielfältig modifiziert werden können, z. B. durch Grignard-Addition oder durch Reduktion, die zu den sonst nur schwer zugänglichen Neopentylaminen führt. Da tertiäre Alkylhalogenide unter anderem konventionell aus Ketonen zugänglich sind, ist die Cyanierung zugleich eine neue Methode zur geminalen Dialkylierung von Ketonen^[8, 9].

Tabelle 1. Cyanierung von *tert*-Alkylchloriden.

tert-Alkylchlorid	Nitril	Ausb. [%]
2-Chlor-2-methylpropan (<i>1a</i>)	2,2-Dimethylpropan-nitril (<i>3a</i>)	75 (64)
2-Chlor-2-methylbutan (<i>1b</i>)	2,2-Dimethylbutannitril (<i>3b</i>)	80 (75)
2-Chlor-2-methylheptan (<i>1c</i>)	2,2-Dimethylheptannitril (<i>3c</i>)	78 (70)
5-Chlor-5-methylundecan (<i>1d</i>)	2-Butyl-2-methyloctan-nitril (<i>3d</i>)	80 (70)
1-Chlor-1-methylcyclopentan (<i>1e</i>)	1-Methylcyclopentan-carbonitril (<i>3e</i>)	75 (67)
1-Chlor-1-ethylcyclopentan (<i>1f</i>)	1-Ethylcyclopentancar-bonitril (<i>3f</i>)	87 (82)
1-Chlor-1-methylcyclohexan (<i>1g</i>)	1-Methylcyclohexancar-bonitril (<i>3g</i>)	60 (38)
1-Chlor-1-methylcycloheptan (<i>1h</i>)	1-Methylcycloheptan-carbonitril (<i>3h</i>)	85 (76)
1-Chlor-1-methylcyclododecan (<i>1i</i>)	1-Methylcyclododecan-carbonitril (<i>3i</i>)	75 (60)
<i>exo</i> -2-Chlor-2-methylnorbornan (<i>1j</i>)	2-Methyl-2-norbornan- <i>exo</i> -carbonitril (<i>3j</i>)	90 (84)

[a] Die Zahlen geben den ¹H-NMR-spektroskopisch abgeschätzten Umsatz wieder; die Angaben in Klammern sind die Ausbeuten an isolierten Produkten. Die Struktur aller Produkte wurde analytisch und spektroskopisch gesichert.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 10 mmol *tert*-Alkylchlorid (1) und 13 mmol Trimethylsilylcyanid (2) in 30 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 werden unter N_2 langsam und unter Rühren bei Raumtemperatur 25 Mol-% SnCl_4 gegeben. Nach 24–38 h wird die Lösung auf Eiswasser gegossen und kräftig geschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase zweimal mit CH_2Cl_2 gewaschen und die vereinigten Phasen mit 10proz. NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Die Lösung wird über Na_2SO_4 getrocknet, eingeengt und destilliert oder umkristallisiert.

Eingegangen am 12. Januar 1981 [Z 912]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

CAS-Registry-Nummern:
(1a): 507-20-0 / (1b): 594-36-5 / (1c): 4325-49-9 / (1d): 79568-44-8 / (1e): 6196-85-6 / (1f): 19873-00-8 / (1g): 931-78-2 / (1h): 66344-68-1 / (1i): 75458-20-7 / (1j): 19138-54-6 / (2): 7677-24-9 / (3a): 630-18-2 / (3b): 20654-46-0 /

(3c): 20923-70-0 / (3d): 79568-45-9 / (3e): 64871-70-1 / (3f): 49826-26-8 / (3g): 62718-34-7 / (3h): 35664-87-0 / (3i): 35664-92-7 / (3j): 28072-10-8 / (5): 54305-91-8 / (6): 4207-54-9.

- [1] *R. Gompper*, Angew. Chem. 76, 412 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 560 (1964).
 - [2] *N. Kornblum, R. A. Smiley, R. K. Blackwood, D. C. Iflland*, J. Am. Chem. Soc. 77, 6269 (1955).
 - [3] *B. Saville*, Angew. Chem. 79, 966 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 928 (1967); *T.-L. Ho*: Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry, Academic Press, New York 1977.
 - [4] *K. Friedrich, K. Wallenfels* in *Z. Rappoport, S. Patai*: The Chemistry of the Cyano Group, Wiley-Interscience, New York 1970, S. 67.
 - [5] *L. Friedman, H. Shechter*, J. Org. Chem. 25, 877 (1960).
 - [6] *L. I. Krimer, D. J. Cota*, Org. React. 17, 213 (1969).
 - [7] *S. Hünig, G. Wehner*, Synthesis 1979, 522; *J. K. Rasmussen, S. M. Heilman*, ibid. 1979, 523.
 - [8] *B. M. Trost*, Acc. Chem. Res. 7, 85 (1974); *M. T. Reetz, W. F. Maier, I. Chatziosifidis, A. Giannis, H. Heimbach, U. Löwe*, Chem. Ber. 113, 3741 (1980); Übersicht über Methoden zur Herstellung von Verbindungen mit quartären C-Atomen: *S. F. Martin*, Tetrahedron 36, 419 (1980).
 - [9] Anmerkung bei der Korrektur (22. Okt. 1981): Inzwischen ist ein Verfahren beschrieben worden, nach dem gewisse tertiäre Alkohole in Nitrile umgewandelt werden können: *R. Davis, K. G. Untch*, J. Org. Chem. 46, 2985 (1981).

18,19-Didehydrocorrinoide – mögliche Zwischenstufen bei der Vitamin-B₁₂-Biosynthese

Von *Bernd Dresow, Ludger Ernst, Lutz Grotjahn und Volker B. Koppenhagen*^[*]

Unter Cobaltmangelbedingungen scheiden schwefelfreie Purpurbakterien erhebliche Mengen metallfreier Corrinoidine in das Medium aus^[1,2]. So können aus dem Kulturfiltrat von *Rhodopseudomonas sphaeroides* bis zu 3 mg/L eines Gemisches von isomerenfreiem Hydrogenobyrinsäure-*c*-amid (1) und Hydrogenobyrinsäure-*a,c*-diamid isoliert werden. Diese Verbindungen scheinen keine biogenetischen Vorstufen der cobalthaltigen Corrinoidine zu sein. Beim Einbau der zentralen $\text{Co}(\text{CN})_2$ -Gruppe in das Rohprodukt (1) erhält man neben Cobyrinsäure-*c*-amid (2) einen kleinen Anteil (4%) eines blauen, cobalthaltigen Nebenproduktes, für das wir die Struktur eines 18,19-Didehydrocobyrinsäure-*c*-amids (3) vorgeschlagen haben^[2]. Eine solche Verbindung interessiert in ihrer metallfreien, nicht amidierten Form als Bindeglied zwischen metallfreien und cobalthaltigen Corrinoiden bei der Biosynthese von Vitamin B_{12} ^[2]. Uns gelang jetzt ein eindeutiger Strukturbeweis des Hexamethylesters von (3), dem Dicyano-18,19-didehydrocobyrinsäurehexamethylester-*c*-amid (4).

Das Absorptionsspektrum von (4) zeigt die für cobalthaltige Corrinide typische α, β, γ -Struktur. Die im Vergleich zum Heptamethylester von Dicyanocobyrinsäure („Cobester“) erhebliche bathochrome Verschiebung der Hauptabsorptionsbanden (369 \rightarrow 396 nm, 545 \rightarrow 590 nm und 584 \rightarrow 626 nm) deutet auf eine Verlängerung des Corrinchromophors hin.

Das Vorhandensein der gleichen peripheren Reste wie im Hexamethylester von (2) ergibt sich aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das Signale der Protonen von einer Amidgruppe sowie von sechs Methoxy- und von acht angulären Methylgruppen enthält. Bei $\delta = 3.47/3.38$ tritt ein AB-System ($J = 16.7$ Hz) auf, das der Methylengruppe eines $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ -Restes in Nachbarstellung zu einer Doppelbindung zuzuordnen ist. Die Lage dieser Doppelbindung und die Position der Amidfunktion ergibt sich aus dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum, das trotz der geringen Substanzmenge (ca. 2 mg = ca. 2 μmol , Meßdauer: 64 h für 351 000 Akkumulationen) registriert werden konnte. Die Entschir-

[*] Dr. V. B. Koppenhagen, Dr. B. Dresow, Dr. L. Ernst, Dr. L. Grotjahn
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim