

Präzessionskamera aufgenommen (MoK $\alpha$ -Strahlung). Die Auswertung ergab 1213 (407 nicht beobachtet) unabhängige Reflexe.

Gelöst wurde die Struktur mit direkten Methoden unter Anwendung der Tripelproduktregel und eines Programms von Hechtfischer<sup>[2]</sup>. Eine mit den 300 größten phasierten unitären Struktur Faktoren berechnete Fourier-Synthese zeigte die Lagen aller Atome (außer H). Die Verfeinerung zunächst mit isotropen, dann anisotropen Temperaturfaktoren führte zu  $R = 10.5\%$ .

Die Wasserstoffatome der NH $_2$ -Gruppe – nicht jedoch der NH $_4^+$ -Gruppe – waren am Ende der Verfeinerung in einer Differenz-Fourier-Synthese sichtbar. Da die Maxima aber unscharf waren, wurden diese H-Lagen in berechnete Positionen (H1 parallel C1—O2, H2 parallel C1—O1, N—H: 1.0 Å) gelegt und nur noch deren Temperaturfaktoren isotrop ( $R = 10.3\%$ ) mitverfeinert.

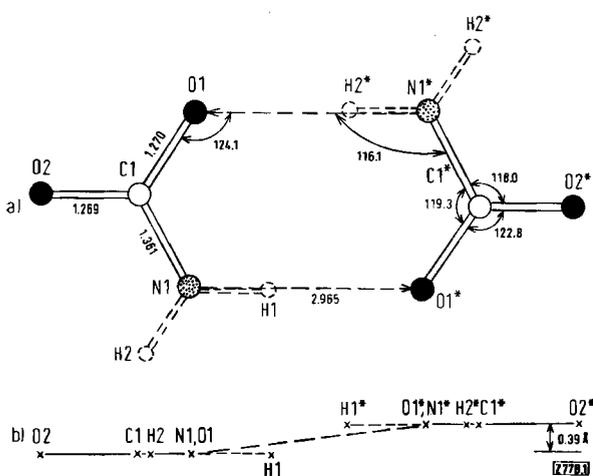


Abb. 1. Zentrosymmetrisches dimeres Anion im Ammoniumcarbamat: a) Grundriß: Projektion auf N1, C1, O1; b) Aufriß: Projektion entlang N1—O1. Standardabweichungen: 0.006 Å, 0.4°.

Die ebenen Carbamat-Ionen assoziieren zu cyclischen Dimeren (Abb. 1). Diese werden durch zwei N—H $\cdots$ O-Wasserstoffbrücken zusammengehalten. Das dimere Anion besitzt ein kristallographisches Symmetriezentrum. Seine beiden Teile sind daher notwendigerweise parallel, liegen aber nicht streng in einer Ebene (Abstand der beiden Ebenen: 0.39 Å). Auch die HCO $_3^-$ -Ionen im KHCO $_3$ <sup>[3]</sup> bilden Dimere, während die Anionen im NH $_4$ HCO $_3$ <sup>[4]</sup>, NaHCO $_3$ <sup>[5,6]</sup> und „Natriumsesquicarbonat“ (Na $_2$ CO $_3 \cdot$  NaHCO $_3 \cdot$  2H $_2$ O)<sup>[7]</sup> – letztere unter Einschluß der Wassermoleküle – polymerisieren. Dimere des gleichen Types wurden z. B. bei Carbonsäuren und deren Amidien gefunden<sup>[8]</sup>. Ähnliche cyclische Wasserstoffbrücken spielen bei der Basenpaarung der Nucleinsäuren eine Rolle<sup>[9]</sup>. Die N1—O1-Wasserstoffbrücke ist 2.96 $_5$  Å lang; dies korrespondiert gut mit dem Mittelwert der N—H $\cdots$ O-Brücken (2.94 Å<sup>[8]</sup>) bei Säureamiden. Die Wasserstoffbrücke ist asymmetrisch und innerhalb weniger Grade linear.

Der C—N- (1.36 Å) und die C—O-Abstände (1.27 Å) unterscheiden sich nicht signifikant von denen im Harnstoff<sup>[10]</sup> (1.356  $\pm$  0.007 bzw. 1.276  $\pm$  0.008 Å); sie spiegeln den zu erwartenden Doppelbindungscharakter wider.

Die dimeren Anionen bilden gebuckelte Schichten parallel (001). An deren Peripherie sitzen die NH $_4^+$ -Ionen, die primär über Wasserstoffbrücken sowohl die Schichten in sich als auch miteinander vernetzen. Die NH $_4^+$ -Gruppe besitzt vier nächste O-Nachbarn an den Ecken eines verzerrten

Tetraeders (N2 $\cdots$ O2: 2.74; 2.80 Å; N2 $\cdots$ O1: 2.80, 2.87 Å). Ein fünfter Sauerstoff (O2) ist wesentlich weiter (3.11 Å) entfernt, aber noch im Bereich einer wenn auch langen NH $\cdots$ O-Brücke. Auch der zweite Wasserstoff (H2) der Aminogruppe ist noch an einer schwachen H-Brücke (N1 $\cdots$ O1: 3.37 Å) beteiligt. Im Gegensatz zu den H-Brücken im dimeren Anion zeigen die zuletzt aufgeführten Brücken größere Abweichungen von der Idealkonfiguration. Die Tatsache, daß die beiden C—O-Abstände im dimeren Anion sich nicht signifikant unterscheiden, ist wohl darauf zurückzuführen, daß beide Sauerstoffatome etwa in gleichem Maße als Acceptor für Wasserstoffatome dienen.

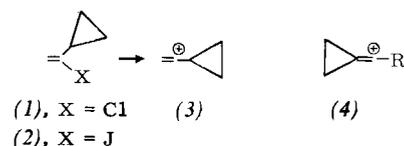
Eingegangen am 27. November 1972 [Z 778]

- [1] A. Mente, Liebig's Ann. Chem. 248, 232 (1888).  
 [2] S. Hechtfischer, W. Steigemann u. W. Hoppe, Acta Cryst. B 26, 1713 (1970).  
 [3] I. Nitta, Y. Tomiie u. C. Hoe Koo, Acta Cryst. 5, 292 (1952).  
 [4] R. Brooks u. T. C. Alcock, Nature 166, 435 (1950).  
 [5] R. L. Sass u. R. F. Scheuerman, Acta Cryst. 15, 77 (1962).  
 [6] B. D. Sharma, Acta Cryst. 18, 818 (1965).  
 [7] C. J. Brown, H. S. Peiser u. A. Turner-Jones, Acta Cryst. 2, 167 (1949).  
 [8] G. C. Pimentel u. A. L. McClellan: The Hydrogen Bond, Freeman, San Francisco 1960.  
 [9] L. Pauling u. R. B. Corey, Arch. Biochem. Biophys. 65, 164 (1956).  
 [10] A. Caron u. J. Donohue, Acta Cryst. 17, 544 (1964).

## Synthese und Solvolyse von (1-Brom-1-cyclopropylmethyl)cyclopropan. Ein besonders stabiles Vinylkation<sup>[1][\*\*]</sup>

Von William E. Heyd und Michael Hanack<sup>[\*]</sup>

Die Bildung von Vinylkationen bei der Solvolyse von Vinylhalogeniden wird besonders durch  $\alpha$ -ständige Cyclopropylgruppen begünstigt<sup>[2]</sup>; beispielsweise solvolysieren das Chlorid (1)<sup>[3]</sup> und das Jodid (2)<sup>[4]</sup> leicht zum intermediären Kation (3), während die entsprechenden offenkettigen Modellverbindungen sogar in Gegenwart von Silbersalzen nur sehr langsam oder gar nicht reagieren. Ist das  $\beta$ -Kohlenstoffatom der Vinylverbindung selbst Teil eines Cyclopropanringes, so erhält man ebenfalls ein reaktives System, welches durch Ionisierung das Vinylkation (4) ergibt<sup>[5]</sup>. Kationen der Struktur (4) zeichnen sich infolge ihrer starren Geometrie durch besonders günstige



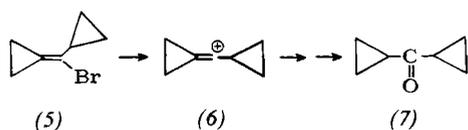
Überlappingsbedingungen zwischen dem vakanten p-Orbital und den Cyclopropanbindungen aus<sup>[5]</sup>.

Es ist uns gelungen, die Stabilisierungseffekte zweier Cyclopropanringe zu kombinieren. Wir synthetisierten (1-Brom-1-cyclopropylmethyl)cyclopropan (5); das daraus entstehende Vinylkation (6) ist besonders stabil, wie

[\*] Dr. W. E. Heyd und Prof. Dr. M. Hanack  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 66 Saarbrücken

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk unterstützt. W.E.H. dankt der Stiftung Volkswagenwerk für ein Stipendium.

durch die Solvolysengeschwindigkeiten von (5) und die Produktanalyse gezeigt wird.



Die Solvolysen von (5) wurde in 50- und 80-proz. Äthanol bei mehreren Temperaturen und pH-Werten bestimmt (Tabelle 1)<sup>[6]</sup>. Bei den Solvolysen entstand als Hauptprodukt (>80%) Dicyclopropylketon (7).

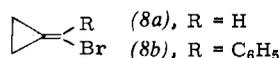
Tabelle 1. Solvolysengeschwindigkeit von (5) in wäßrigem Äthanol.

Äthanol-Konz. [%]	T [°C]	pH	$10^3 k$ [s <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol]	$\Delta S^\ddagger$ [cal mol <sup>-1</sup> grad <sup>-1</sup> ]
50	29.90 ± 0.21	6.50	0.232 ± 0.002	20.0	-7.1
	48.76 ± 0.12	6.50	1.82 ± 0.03		
	67.30 ± 0.05	6.50	9.94 ± 0.02		
	67.35 ± 0.08	8.00	10.3 ± 0.04		
	67.34 ± 0.08	9.30	11.0 ± 0.007		
100.0 [a]		146			
80	48.80 ± 0.10	6.50	0.0619 ± 0.0003	21.0	-10.7
	74.41 ± 0.14	6.50	0.744 ± 0.008		

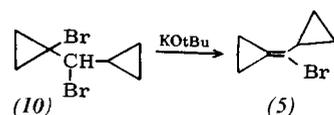
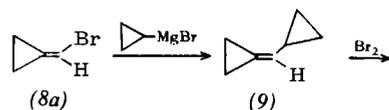
[a] Extrapoliert.

Die in Tabelle 1 angegebenen Daten zeigen eindeutig, daß (5) nach einem S<sub>N</sub>1-Mechanismus solvolysiert und damit das intermediäre Vinylkation (6) einschließt: (5) reagiert schneller in einem Lösungsmittel höherer Ionisierungsstärke; der Winstein-Grunwald-m-Wert<sup>[7]</sup> von 0.89 (ermittelt aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei 48.80 und 48.76°C) ist einer der höchsten, die bisher für Solvolysereaktionen von Vinylhalogeniden gefunden worden sind<sup>[2]</sup>.

Der zusätzliche besondere Stabilisierungseffekt des Cyclopropanringes in (6) geht aus einem Vergleich der relativen Solvolysengeschwindigkeit von (5) mit denen der Vinylbromide (8a) und (8b) hervor (80-proz. Äthanol, 100°C<sup>[1,5]</sup>): (8a)  $k_{rel} = 1$ ; (8b)  $k_{rel} = 3.6 \times 10^3$ ; (5)  $k_{rel} = 1.51 \times 10^5$ .



Die hohe Stabilität von (6) zeigt sich auch darin, daß es praktisch keine Tendenz zur Umlagerung besitzt. Während die Solvolyse von (8a) ausschließlich das umgelagerte Cyclobutanon ergibt<sup>[5]</sup>, entsteht hier als Hauptprodukt Dicyclopropylketon (7).



Zur Darstellung von (1-Brom-1-cyclopropylmethyl)cyclopropan (5) wurde (1-Brommethyl)cyclopropan (8a)<sup>[5]</sup> mit Cyclopropylmagnesiumbromid in THF in Gegenwart von FeCl<sub>3</sub><sup>[8]</sup> zum Kohlenwasserstoff (9) gekuppelt und dieser in Pentan bei -70°C bromiert. Das dabei entstehende Dibromid (10) wurde ohne weitere Reinigung mit Kalium-tert.-butanolat in Dimethylsulfid zu (5) umgesetzt, das durch präparative Gaschromatographie isoliert wurde. NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 8.30$  (1H/m, tert. H), 8.72 (4H/AA'BB', Methylencyclopropan-Ringprotonen); 9.12 (4H/m, Cyclopropylprotonen); IR (Film): 1760 cm<sup>-1</sup> (Exomethylencyclopropan-Doppelbindung); Massenspektrum: m/e = 172, 174.

Eingegangen am 13. Dezember 1972 [Z 781]

[1] Vinylkationen, 9. Mitteilung. - 8. Mitteilung: J.-L. Derocque, F.-B. Sundermann, N. Youssif u. M. Hanack, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[2] M. Hanack, Accounts Chem. Res. 3, 209 (1970); G. Modena u. U. Tonellato, Advan. Phys. Org. Chem. 9, 185 (1971).

[3] M. Hanack u. T. Bäßler, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2117 (1969).

[4] S. A. Sherrod u. R. G. Bergman, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2115 (1969).

[5] T. Bäßler u. M. Hanack, Tetrahedron Lett. 1971, 2171.

[6] Vgl. H.-J. Schneider, H. Schneider-Bernlöhr u. M. Hanack, Liebigs Ann. Chem. 722, 234 (1969).

[7] A. H. Fainberg u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2770 (1956).

[8] M. Tamura u. J. Kochi, Synthesis 1971, 303.

#### 4-Substituierte Chinuclidiniumperchlorate als Modelle zur Bestimmung polarer Substituenteneinflüsse

Von Cyril A. Grob, Werner Simon und Dieter Treffert<sup>[\*]</sup>

Ihrer Struktur und hohen Symmetrie wegen eignen sich 4-substituierte Chinuclidine besonders gut zur quantitativen Erfassung polarer Substituenteneffekte mit pK<sub>a</sub>-Messungen<sup>[1,2]</sup>. Nachdem diese Verbindungsklasse wesentlich leichter zugänglich geworden ist<sup>[3]</sup>, können Messungen auf breiterer Basis durchgeführt werden. In Tabelle 1 sind pK<sub>a</sub>-Werte einiger 4-substituierter Chinuclidiniumperchlorate (1) und, zum Vergleich, 3-substituierter Analoga (2)<sup>[4]</sup> aufgeführt.

Die Zahlen lassen folgendes erkennen:

a) Der pK<sub>a</sub>-Bereich der gemessenen Salze (1) der 4-Reihe ist groß und umfaßt drei pK<sub>a</sub>-Einheiten.

[\*] Prof. Dr. C. A. Grob, W. Simon und D. Treffert  
Institut für Organische Chemie der Universität  
CH-4056 Basel, St.-Johanns-Ring 19 (Schweiz)