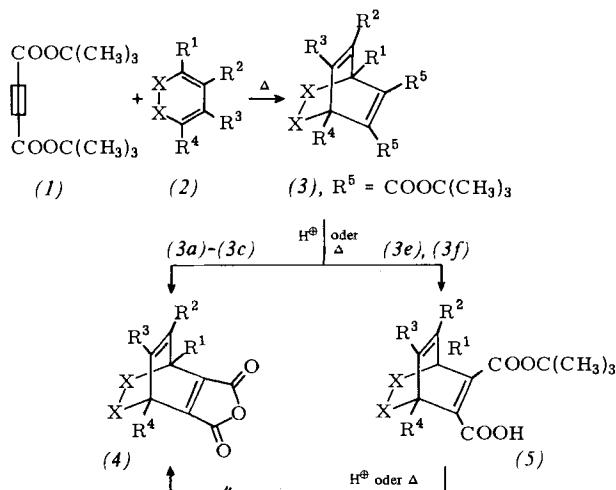


- [6] Andere Beispiele reagensgesteuerter Regioselektivität: Cumol [1], Phenylcyclopropan [P. Schneider, Dissertation, ETH Lausanne 1979].
- [7] M. Schlosser: Struktur und Reaktivität polarer Organometalle. Springer-Verlag, Berlin 1973, S. 64–83, 91–98.
- [8] 3-Cyan- und 3-Diethylamino-1-methyl-1,4-dihydropyridin wurden mit Lithium-diisopropylamid bei -80°C glatt in 2-Stellung metalliert [R. R. Schmidt, C. Berger, Chem. Ber. 109, 2936 (1976)]. 1-Phenyl-1,4-dihydropyridin scheint von Butyllithium in Tetrahydrofuran hauptsächlich in das 2,6-Dilithio-Derivat umgewandelt zu werden, wobei möglicherweise ein Phenylring *ortho*-metallierte Vorstufen durchlaufen werden [D. M. Stout, T. Takaya, A. J. Meyers, J. Org. Chem. 40, 563 (1975)].
- [9] In Pentan liefert die Umsetzung mit Trimethylsilylmethylkalium und Methyljodid 2% eines 1:1-Gemisches aus (6a) und (7a).
- [10] A. J. Birch, P. G. Lehman, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1973, 2754.
- [11] In unveröffentlichten Versuchen gelang es H. Ahlbrecht und K. Reucker (vgl. K. Reucker, Dissertation, Universität Gießen 1977), das durch einen weiteren aromatischen Rest aktivierte 1,3-Dimethyl-2-phenyl-1,4-dihydrochinolin an der Methylengruppe zu deprotonieren und in eine Reihe 4-substituierter Derivate abzuwandeln.
- [12] Hinweise auf die Instabilität von 8r-Pyranylmetallverbindungen erhielten R. R. Schmidt, U. Burkert, R. Prewo, Tetrahedron Lett. 1975, 3477; 2,4,6-Triphenyl-4H-pyran setzt sich mit Lithium-diisopropylamid bei -80°C in ein Säure/Base-Gleichgewicht und wird dabei nur etwa zur Hälfte (in 4-Stellung) deprotoniert. 2,6-Diphenyl-4H-pyran erfährt unter gleichen Bedingungen keine merkliche Veränderung.

[2 + 4]-Cycloadditionen mit Acetylendicarbonsäure-di-*tert*-butylester^[**]

Von Gisela Weber, Klaus Menke und Henning Hopf^[†]

Dialkylester der Acetylendicarbonsäure werden seit langem als Reaktionspartner in Diels-Alder- sowie 1,3-dipolaren und zahlreichen anderen Additionsreaktionen geschätzt^[1]. Bei Untersuchungen über das Additionsverhalten des vor kurzem erstmalig beschriebenen Di-*tert*-butylesters (1) mit Dienen (2)^[2] war aufgefallen, daß Primäraddukte vom Typ (3) beim Erwärmen in Substanz oder in Gegenwart katalytischer Mengen *p*-Toluolsulfinsäure leicht Isobuten und Wasser verlieren und in Anhydride (4) übergehen. Der Ester (1) ist demnach dem bisher unbekannten Kohlenstoff-oxid Acetylendicarbonsäureanhydrid (C_4O_3) äquivalent^[2] und könnte sich zur Direkteinführung der Anhydridfunktion eignen. Eine zu Beginn dieses Jahres erschienene Mitteilung über die erneute Darstellung von (1), in der gleichfalls auf die leichte Spaltbarkeit der erhaltenen Ester ohne Base hingewiesen wird^[3], veranlaßt uns, weitere [2 + 4]-Cycloadditionen mit (1) in vorläufiger Form mitzuteilen^[4].



[†] Prof. Dr. H. Hopf, cand. chem. G. Weber, Dr. K. Menke
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Alkine und Kumulene, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 9. Mitteilung: H. Siegel, A. Germer, P. Binger, H. Hopf, Chem. Ber. 111, 3112 (1978).

Wie Tabelle 1 zeigt, liefern acyclische und cyclische Modelldiene (2) in guten Ausbeuten die Ester (3); die monocyclischen Ester (3a)–(3c) lassen sich quantitativ zu den Anhydriden (4) zersetzen. Im Falle der Furan- bzw. 1,3-Cyclohexadien-Addukte (3e) bzw. (3f) kommt die Reaktion jedoch nach Verlust eines Äquivalents Isobuten zum Stillstand: Statt der erhofften Anhydride vom Typ (4) bilden sich die

Tabelle 1. Anhydride (4) und Monosäuren (5) durch Zersetzung der Primäraddukte (3) [a].

X–X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(3)	Produkt Ausb. [%]	Produkt Ausb. [%]
a	2 H	H	H	H	75	(4a)	99
b	2 H	H	CH ₃	H	73	(4b)	100
c	2 H	H	CH ₃	CH ₃	75	(4c)	99
d	2 CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃ , 0	—	—
e	O	H	H	H	71 [b]	(5e)	100
f	CH ₂ CH ₂	H	H	H	51	(5f)	40

[a] Zersetzung in Gegenwart katalytischer Mengen *p*-Toluolsulfinsäure bei 60–100°C. Bei thermischer Zersetzung in Substanz bilden sich auch kleine Mengen aromatischer Verbindungen. [b] Außerdem entstehen kleine Mengen der vier möglichen 2:1-Addukte von Furan an (1).

Monosäuren (5), die noch nicht in (4) umgewandelt werden konnten.

Zur Bestimmung der relativen Reaktivität von (1) in bezug auf den bei Cycloadditionen meistens verwendeten Acetylendicarbonsäuredimethylester^[11] ließen wir die beiden Dienophile um einen Unterschluß an 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (2c) konkurrieren. Nach 16 h bei 120°C war das Dien verschwunden; die beiden [2+4]-Addukte (3c), R⁵=COOC(CH₃)₃ bzw. R⁵=COOCH₃, waren im Verhältnis 26:74 entstanden. Der Ester (1) ist demnach gegenüber diesem Dien ca. dreimal weniger reaktiv als sein Dimethyl-Analogen. Möglicherweise reichen Reaktivitätsdifferenzen dieser Größenordnung aus, um in Diensystemen, die normalerweise zu 2:1- oder höheren Diels-Alder-Addukten führen, die Reaktion auf der Stufe des 1:1-Addukts zu beenden^[5].

Eingegangen am 6. März 1979 [Z 228]

[1] M. Baumgarth, Chem.-Ztg. 96, 161 (1972); 100, 515 (1976); R. M. Acheson, N. F. Elmore, Adv. Heterocycl. Chem. 23, 263 (1978).

[2] I. Böhm, H. Herrmann, K. Menke, H. Hopf, Chem. Ber. 111, 523 (1978).

[3] W. Sucrow, F. Lübbe, Angew. Chem. 91, 157 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 149 (1979).

[4] Vollständige Publikation: G. Weber, K. Menke, H. Hopf, Chem. Ber., im Druck.

[5] Beispielsweise reagiert 1-Methylpyrrol mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zu einem 1:2-Addukt, dem die Struktur eines Dihydroindolotetraesters zukommt. Das vermutlich primär durch Angriff auf C-2 und C-5 des Dienis gebildete 1:1-Addukt konnte bisher nicht gefaßt werden: R. M. Acheson, A. R. Hands, J. M. Vernon, Proc. Chem. Soc. 1961, 164; vgl. R. M. Acheson, J. M. Vernon, J. Chem. Soc. 1962, 1148.

Krypton- und Xenon-Einschlußverbindungen komplexer Metallecyanide

Von Manfred Kämper, Madlon Wagner und Armin Weiß^[†]

Einschlußverbindungen von Edelgasen – als Gashydrate und als Hydrochinon-Clathrate bekannt – sind zum Teil nur bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken stabil. Streng genommen handelt es sich nicht um echte Clathrate, weil die Wirtsgitter in freier Form nicht beständig sind. Wir beschreiben hier die Verbindungen CdPt(CN)₆ · 1.046 Kr und CdPt(CN)₆ · 1.128 Xe, die sich durch hohe Stabilität

[†] Dr. M. Kämper^[11], Dipl.-Chem. M. Wagner, Prof. Dr. A. Weiß
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[+] Korrespondenzautor

und durch die Existenz der freien, unaufgefüllten Käfigstruktur auszeichnen.

Diese Käfigstruktur liegt allgemein in Hexacyanometallaten der Übergangsmetalle vor. Sie ist dadurch charakterisiert, daß die Metallatome durch CN-Gruppen räumlich vernetzt sind. Die entstehende kubisch-flächenzentrierte Struktur vom Typ des Berliner Blaus ist vierfach primitiv und hat acht Unterwürfel je Elementarzelle, so daß sie je Formeleinheit $\text{MM}'(\text{CN})_6$ zwei Hohlräume enthält.

Wir haben nun gefunden, daß Hexacyanopalladate(IV)^[1] und Hexacyanoplinate(IV)^[2] von zweiwertigen Übergangsmetallen, insbesondere von Mn, Zn und Cd, wasserfrei sind, so daß die Hohlräume leer sein müssen. Die genannten Verbindungen bilden bei der Gelkristallisation große, perfekte Würfel; hierdurch läßt sich die Wasserfreiheit auch zweifelsfrei feststellen.

Für $\text{CdPt}(\text{CN})_6$ (Tabelle 1) ergibt sich aus der Kantenlänge der Unterwürfel von $a/2 = 5.47 \text{ \AA}$ und dem Durchmesser einer CN-Gruppe von etwa $3,0 \text{ \AA}$ ^[3] eine Kantenlänge der Fenster in den Unterwürfelflächen von etwa 2.5 \AA . Mithin kann ein eventueller Einschluß nur während des Wachstums der Verbindungen erfolgen. Weiterhin ergibt sich aus den Daten für $\text{CdPt}(\text{CN})_6$, daß kugelförmige Atome oder Moleküle mit einem maximalen Durchmesser von etwa 4.7 \AA (also auch H_2O) in den Hohlräumen Platz haben. Um so erstaunlicher ist es, daß die genannten Verbindungen – obwohl aus Wasser kristallisiert – wasserfrei sind. Offenbar ist es für Wassermoleküle energetisch günstiger, sich im H-verbrückten Verband des Lösungsmittels aufzuhalten als einzeln in die Hohlräume des Wirtsgitters einzutreten.

Man muß die Hohlräume als hydrophob und somit geeignet für den Einbau hydrophober Moleküle aus dem wäßrigen Reaktionsmedium ansehen.

Versuche mit den Edelgasen Krypton, $d = 3.96 \text{ \AA}$, und Xenon, $d = 4.36 \text{ \AA}$, ergaben derartige Einschlußverbindungen. Dabei wurden Kristalle der Wirtsverbindung, $\text{CdPt}(\text{CN})_6$, in Gegenwart des Edelgases bei 64 bar in einem Autoklaven gezüchtet. Die erhaltenen Verbindungen wurden analytisch, massenspektrographisch und auch röntgenographisch charakterisiert (Tabelle 1).

Die Wirtsverbindung, $\text{CdPt}(\text{CN})_6$, enthält entsprechend der Raumgruppe Fm3m vier Formeleinheiten und acht Hohlräume in der Elementarzelle. Es sind aber nur vier Hohlräume mit Edelgasatomen besetzt. Bei streng alternierender Besetzung entspricht dies einer niedrigeren tetraedrischen Symmetrie der Raumgruppe F 23; die achtzählige Lage der Wirtsverbindung zerfällt hier in zwei vierzählige.

Die Rechnung ergibt für die Xenonverbindung gleiche Besetzung beider vierzähliger Lagen, d. h. sie wird identisch mit einer Beschreibung in der Raumgruppe Fm3m. Dies ist in

Zwischen diesen Varianten kann experimentell nicht unterschieden werden.

Bei der Kryptonverbindung führt die Behandlung in F 23 zu einer leicht unsymmetrischen Besetzung der beiden vierzähligen Lagen; der R-Wert ist geringfügig schlechter als bei einer Beschreibung in Fm3m. Diese kleinen Abweichungen sind aber insbesondere im Hinblick auf den kleineren Streubeurbeitrag des Kryptons kaum signifikant.

Schließlich könnten Verbindungen dieser Klasse eine technisch interessante Alternative zur Lagerung von Gasen in Stahlflaschen werden. In der Kryptonverbindung z. B. liegt Krypton so verdichtet vor wie als ideales Gas bei 118 bar. Bei Auffüllung aller Hohlräume durch Herstellung bei höherem Druck erreichte man sogar 226 bar.

Eingegangen am 21. Februar 1979 [Z 232]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{CdPt}(\text{CN})_6$: 55683-97-1 / Kr: 7439-90-9 / Xe: 7440-63-3.

[1] H. Siebert, A. Siebert, Angew. Chem. 81, 575 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 600 (1969).

[2] A. W. Babkow, Dokl. Akad. Nauk SSSR 177, 337 (1967); Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect. 177, 1011 (1967).

[3] W. J. Dulmage, W. N. Lipscomb, Acta Crystallogr. 4, 330 (1951).

Methyldintris(dimethylphosphane)^[1]

Von Hans Heinz Karsch, Ulrich Schubert und Dietmar Neugebauer^[*]

Alkylsubstituierte Methyldintrisphosphane waren bisher nicht bekannt. Einziges Beispiel der auch aus komplexchemischer Sicht interessanten Verbindungsklasse ist das wenig charakterisierte Hexaphenyl-Derivat^[2]. Die analogen Siliciumverbindungen sind zwar bekannt^[3], doch läßt sich ihre Synthese aus leicht zugänglichen Vorstufen nicht auf die alkylsubstituierten Methyldintrisphosphane übertragen.

Die einfachste Verbindung, das Hexamethyl-Derivat (3), konnte jetzt durch Metallierung des kürzlich dargestellten

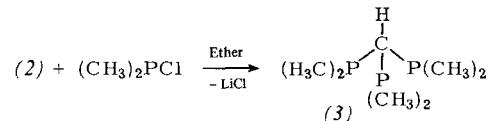
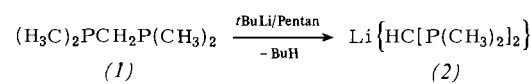


Tabelle 1. Röntgenographische Daten der Wirtsverbindung sowie der Krypton- und Xenon-Einschlußverbindungen.

	Wirtsverbindung	Kr-Verbindung	Xe-Verbindung
Formel	$\text{CdPt}(\text{CN})_6$	$\text{CdPt}(\text{CN})_6 \cdot 1.046 \text{ Kr}$	$\text{CdPt}(\text{CN})_6 \cdot 1.128 \text{ Xe}$
Achse der Elementarzelle	10.938 \AA	10.955 \AA	10.980 \AA
Zahl der gemessenen Reflexe	1651	1662	1662
unabhängige Reflexe	350 (Fm3m)	563 (F 23) 356 (Fm3m)	563 (F 23) 356 (Fm3m)
R-Wert	1.96%	2.95% (F 23) 2.71% (Fm3m) 0.614 } (F 23) 0.470 } (Fm3m) 1.046 (Fm3m)	1.90% (F 23) 1.89% (Fm3m) 0.566 } (F 23) 0.562 } (Fm3m) 1.128 (Fm3m)
Lagebesetzung (auf Formel bezogen)	—	—	—

Einklang mit zwei Strukturvarianten, einer rein statistischen und einer Unterteilung des Makrokristalls in Domänen mit jeweils einer der möglichen alternierenden Besetzungen.

[*] Dr. H. H. Karsch, Dr. U. Schubert, D. Neugebauer
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching