

- [3] J. C. Lindhoudt, G. L. van Mourik, H. J. J. Pabon, Tetrahedron Lett. 1976, 2565; C. A. Brown, A. Yamashita, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 959.  
 [4] C. Moussebois, J. Dale, J. Chem. Soc. C1966, 260.  
 [5] W. Huber, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 71 B, 725 (1938); K. Dimroth, E. Dietzel, E. Stockstrom, Justus Liebigs Ann. Chem. 549, 256 (1941); H. B. Charnbury, C. C. Wright, J. Am. Chem. Soc. 66, 526 (1944); E. A. Braude, O. H. Wheeler, J. Chem. Soc. 1955, 329.  
 [6] E. R. F. Gesing, J. P. Tane, K. P. C. Vollhardt, Angew. Chem. 92, 1057 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 1023 (1980).

## Fluorid-katalysierte Michael-Addition bei hohen Drücken<sup>[\*\*]</sup>

Von Kiyoshi Matsumoto<sup>[\*]</sup>

Reaktionen vom Typ der Michael-Addition gehören zu den besten Methoden, Verbindungen mit quartären C-Atomen zu synthetisieren<sup>[1]</sup>. Kürzlich berichteten wir über Hochdruck-Michael-Additionen solcher Komponenten, die bei Normaldruck schlecht oder nicht miteinander reagieren<sup>[2]</sup>. Entwicklungen sowohl auf dem Gebiet der Phasentransferkatalyse<sup>[3]</sup> als auch auf dem der durch „nackte“ Fluoridionen katalysierten Reaktionen regten uns an, Fluorid-katalysierte Michael-Additionen – insbesondere in homogener Lösung, da mit diesen einfacher auch unter hohem Druck gearbeitet werden kann – zu untersuchen. Die früher beschriebenen Michael-Additionen<sup>[2]</sup> verliefen unter *n*Bu<sub>4</sub>NF-Katalyse schon bei Normaldruck mit guten bis sehr guten Ausbeuten (Tabelle 1).

Die Reaktion von Chalcon (4) mit Isopropyl- und Phenylmalonsäurediethylester in Gegenwart „nackter“ Fluoridionen, die nach verschiedenen Methoden erzeugt wor-

den waren<sup>[4]</sup>, schlug hingegen fehl. Wahrscheinlich behindern die Substituenten am Reaktionszentrum des Donors sowohl dessen Deprotonierung als auch – aufgrund sterischer Hinderung – den Additionsschritt. Diese Umsetzungen gelangen jedoch, wenn auch nur mit mäßiger Ausbeute, wenn sie bei hohem Druck *n*Bu<sub>4</sub>NF-katalysiert durchgeführt wurden: (7) und (8) entstanden in 20 bzw. 24% Ausbeute.

Die Anwendung hoher Drücke kann also bei Michael-Additionen und ähnlichen Reaktionen geboten sein, wenn „nackte“ Fluoridionen oder andere starke Basen entweder zu Nebenreaktionen wie Eliminierung<sup>[11,5]</sup> und Fragmentierung<sup>[6]</sup> führen, oder wenn die Energiebarrieren für Deprotonierungs- und Additionsschritt aufgrund elektronischer und sterischer Effekte zu hoch sind.

Tabelle 2. Einige physikalische Daten der Michael-Addukte (7) und (8) [a].

- (7): Öl; IR:  $\nu = 1680, 1720 \text{ cm}^{-1}$  (C=O); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 14.1$  (q, 2 CH<sub>3</sub>), 18.1 (q, CH<sub>3</sub>), 19.7 (q, CH<sub>3</sub>), 31.0 (d, CH), 42.8 (d, CH), 43.1 (t, CH<sub>2</sub>CO), 60.9 (t, 2 OCH<sub>2</sub>), 66.0 (s, C), 127.1, 127.8, 128.0, 128.4, 129.5 (6 d, aromatische CH), 137.1, 139.3 (2 s, aromatische C), 170.2 (s, 2 C=O), 197.9 (s, PhC=O) [b].  
 (8): Fp = 98–99 °C; IR (KBr):  $\nu = 1670, 1730 \text{ cm}^{-1}$  (C=O); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 13.5$  (q, 2 CH<sub>3</sub>), 48.2, 48.8 (d, CH), 56.6, 56.5 (t, CH<sub>2</sub>CO), 60.6 (t, 2 OCH<sub>2</sub>), 61.2 (s, C), 127.1–138.7 (Signalgruppe der aromatischen C-Atome), 168.0, 171.9 (2 s, C=O), 193.1, 194.0 (2 s, PhC=O) [b, c]

[a] Es wurden korrekte Elementaranalysen erhalten. [b] Solvens: CDCl<sub>3</sub>/TMS. [c] Die Signalleistungen sind wahrscheinlich auf das Vorliegen von Konformeren zurückzuführen.

### Arbeitsvorschrift

Normaldruck-Reaktion: Michael-Acceptor (3 mmol), Donor (6 oder 15 mmol) und 10 mL einer 1 M-Lösung von

Tabelle 1. Fluorid-katalysierte Michael-Additionen [a].

Acceptor	Donor	Produkt	<i>t</i> [d]	isolierte Ausb. [%]
PhCH=CHCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> —CH—CH <sub>3</sub>   NO <sub>2</sub>	PhCHCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   O <sub>2</sub> N—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(1) 5	88 [b]
H <sub>2</sub> C=CCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>   NO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   O <sub>2</sub> N—CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(2) 5	87
CH <sub>3</sub> CH=CHCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>   NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   O <sub>2</sub> N—CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(3) 5	96
PhCH=CH—C(=O)—Ph (4)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   HC(CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	PhCHCH <sub>2</sub> COPh   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —C(CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(5) 2	35
PhCH=CH—C(=O)—Ph (4)	<i>n</i> Bu   HC(CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	PhCHCH <sub>2</sub> COPh   <i>n</i> Bu—C(CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(6) 3	28 17 [c]
PhCH=CH—C(=O)—Ph (4)	<i>i</i> Pr   HC(CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	PhCHCH <sub>2</sub> COPh   <i>i</i> Pr—C(CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(7) 5	0 [d]
PhCH=CH—C(=O)—Ph (4)	Ph   HC(CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	PhCHCH <sub>2</sub> COPh   Ph—C(CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(8) 5	0 [d]

[a] Ausbeuten der Synthesen bei hohem Druck, sowie einige physikalische Daten der Addukte siehe [2]. Diese Reaktion gelang nicht in siedendem Ethanol in Gegenwart von KF; siehe S. Kambe, H. Yasuda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 39, 2549 (1966). [c] 1.5 mmol Chalcon und 1.5 mmol *n*-Butylmalonsäurediethylester in 5 mL einer 1 M *n*Bu<sub>4</sub>NF-THF-Lösung (12 h). [d] Siehe [4].

[\*] Prof. Dr. K. Matsumoto  
 College of Liberal Arts and Sciences, Kyoto University  
 Kyoto 606 (Japan)

[\*\*] Synthesen organischer Verbindungen unter hohen Drücken, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom japanischen Erziehungsministerium unterstützt (Nr. 284021 und 554146). – 2. Mitteilung: [2].

*n*Bu<sub>4</sub>NF in Tetrahydrofuran (THF)<sup>[7]</sup> werden unter N<sub>2</sub> bei Raumtemperatur gerührt (Tabelle 1). Das Reaktionsgemisch wird mit 50 mL Benzol versetzt und mehrmals mit Wasser extrahiert, um den Katalysator zu entfernen. Die

organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und wie beschrieben<sup>[2]</sup> aufgearbeitet.

Hochdruck-Reaktion: Michael-Acceptor (3 mmol) und Donor (6 mmol) werden unter  $\text{N}_2$  mit 1 M-THF-Lösung von  $n\text{Bu}_4\text{NF}^{[7]}$  verdünnt in einer 10 mL-Teflonkapsel bei  $30^\circ\text{C}$  5 d unter einem Druck von 10 kbar gehalten; danach wird wie üblich aufgearbeitet.

Eingegangen am 23. Februar 1981 [Z 823]

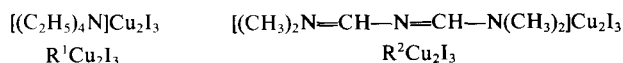
- [1] S. F. Martin, *Tetrahedron* 36, 419 (1980).
- [2] K. Matsumoto, *Angew. Chem.* 82, 1046 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 1013 (1980).
- [3] E. V. Dehmlow, S. Dehmlow: *Phase Transfer Catalysis*, Verlag Chemie, Weinheim 1980; W. E. Keller: *Compendium of Phase Transfer Reactions and Related Synthetic Methods*, Fluka AG, CH-9470 Buchs 1979.
- [4] a)  $n\text{Bu}_4\text{NF}$  in THF (5 d); b) KF und 18-Krone-6 in siedendem  $\text{CH}_3\text{CN}$  unter Rühren (2 h); I. Belsky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 237; c)  $n\text{Bu}_4\text{NCl}$  und KF  $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  unter Rühren bei Raumtemperatur (21 h); L. A. Carpino, A. G. Sau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 514; d) CsF in siedendem  $\text{CH}_3\text{CN}$  unter Rühren (24 h); D. N. Reinhout, F. de Jong, H. P. M. Tomassen, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2067.
- [5] Solvolytische Fragmentierung und E2-Eliminierung haben ein negatives Aktivierungsvolumen und könnten deshalb durch Druck beschleunigt werden; W. J. le Noble, H. Kelm, *Angew. Chem.* 92, 887 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 841 (1980).
- [6] L.-F. Tietze, U. Reichert, *Angew. Chem.* 92, 832 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 830 (1980).
- [7] Aldrich Chemical Co.  $n\text{Bu}_4\text{F} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in THF von der Fluka AG war ebenfalls verwendbar.

## Herstellung und Strukturuntersuchung von Iodocupraten(I) mit Tetraeder-Flächenverknüpfung

Von Hans Hartl und Farbod Mahdjour-Hassan-Abadi<sup>[\*]</sup>

Ähnlich den Oxometallaten zeigen Halogenometallate eine große strukturelle Variationsbreite. Als besonders interessant erweisen sich dabei Verbindungen mit  $d^{10}$ -Elektronenkonfiguration des Metalls, z. B. die Halogenocuprate(I) und -argentate(I). Diese Halogenometallate sind unter anderem auch von technischer Bedeutung, da einige Verbindungen dieses Typs in festem Zustand Ionenleitfähigkeit zeigen<sup>[1]</sup>.

Halogenometallate  $\text{R}_m\text{M}_n\text{X}_p$  ( $\text{R}$ =organisches Kation,  $\text{M}$ =Metall,  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) werden gewöhnlich aus Metallhalogeniden und Halogeniden  $\text{RX}$  in Lösung oder durch Festkörperreaktionen hergestellt. Wir fanden, daß die direkte Umsetzung der Metalle mit Triiodiden  $\text{RI}_3$  oder mit Iod in Gegenwart der Iodide  $\text{RI}$  in organischen Lösungsmitteln häufig auf einfachem Weg zu bekannten und auch zu neuen Iodometallaten führt. Zusammensetzung und Struktur der durch Fällung isolierbaren Iodometallate hängen dabei von der Art (Größe, Form, Ladungsverteilung) der Kationen  $\text{R}$  ab. So konnten bei der Umsetzung von  $\text{Cu}$  mit  $\text{R}^1\text{I}_3$ =Tetraethylammoniumtriiodid oder  $\text{R}^2\text{I}_3$ =Dimethyl(3-dimethylamino-2-aza-2-propenyl)-dimethylammoniumtriiodid<sup>[2]</sup>



unter anderem Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{R}^1\text{Cu}_2\text{I}_3$  bzw.  $\text{R}^2\text{Cu}_2\text{I}_3$  erhalten werden. Das Triiodocuprat(I)-Ion in diesen Verbindungen hat eine Struktur, die völlig von den bekannten Strukturtypen für  $\text{Cu}_2\text{X}_3^-$

( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )<sup>[3]</sup> abweicht:  $\text{CuI}_4$ -Tetraeder sind abwechselnd über gemeinsame Kanten und Flächen (!) zu Einfachketten  $\text{[Cu}_2\text{I}_3]^-$  verknüpft (Abb. 1). Beispiele für Flächenverknüpfung bei tetraedrischen Koordinationspolyedern waren bisher nicht bekannt<sup>[5]</sup>.

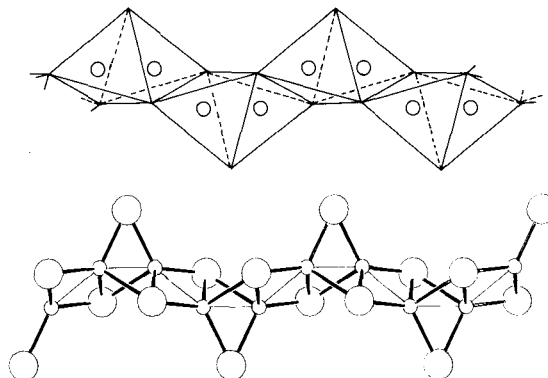


Abb. 1. Struktur des Anions  $\text{[Cu}_2\text{I}_3]^-$  in den Iodocupraten(I)  $\text{R}^1\text{Cu}_2\text{I}_3$  und  $\text{R}^2\text{Cu}_2\text{I}_3$ . Oben: Polyedermodell der Kette ( $\text{Cu}$ : Kreise); unten: Kugelmodell der Kette ( $\text{I}$ : große Kreise,  $\text{Cu}$ : kleine Kreise).

$\text{R}^1\text{Cu}_2\text{I}_3$ , orthorhombisch,  $\text{Pna}2_1$ ;  $a=842.0(2)$ ,  $b=1775.5(4)$ ,  $c=1073.6(2)$  pm,  $Z=4$ . 1426 gemessene Reflexe, 1123 Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$ , STOE-Diffraktometer,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung,  $R=0.056$ . Eigensymmetrie des Anions  $\text{[Cu}_2\text{I}_3]^-$ : Gleitspiegelebene.  $\text{Cu}-\text{I}$  247.5(1)-296.1(1) pm, Mittelwert 270.2 pm;  $\text{Cu}-\text{Cu}$  250.7(1) und 267.9(1) pm (flächen- bzw. kantenverknüpft);  $\text{I}-\text{Cu}-\text{I}$  95.4(2)-121.4(3)°.

$\text{R}^2\text{Cu}_2\text{I}_3$ , monoklin,  $\text{C}2/c$ ;  $a=1572(1)$ ,  $b=1227(1)$ ,  $c=850(1)$  pm,  $\beta=108.26(6)^\circ$ ,  $Z=4$ . 1336 gemessene Reflexe, 985 Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$ , Siemens-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $R=0.034$ . Eigensymmetrie des Anions  $\text{[Cu}_2\text{I}_3]^-$ : zweizählige Drehachse/Gleitspiegelebene.  $\text{Cu}-\text{I}$  253.1(2)-291.6(2) pm, Mittelwert 270.2 pm;  $\text{Cu}-\text{Cu}$  249.1(2) und 269.9(2) pm (flächen- bzw. kantenverknüpft);  $\text{I}-\text{Cu}-\text{I}$  99.7(3)-123.1(3)°.

Außerdem sind die kurzen Abstände von 249.1 pm in  $\text{R}^2\text{Cu}_2\text{I}_3$  und 250.7 pm in  $\text{R}^1\text{Cu}_2\text{I}_3$  zwischen den durch die drei Iodatome verbrückten  $\text{Cu}$ -Atomen bemerkenswert. Es sind die kürzesten bisher bei Kupfer-Halogen-Verbindungen beobachteten  $\text{Cu}-\text{Cu}$ -Abstände. Kürzere Abstände konnten lediglich bei wenigen Organokupferverbindungen festgestellt werden<sup>[6]</sup> (zum Vergleich:  $\text{Cu}-\text{Cu}$  im Metall: 256 pm). In welchem Ausmaß die engen  $\text{Cu}-\text{Cu}$ -Kontakte auf Metall-Metall-Bindung oder auf die drei verbrückenden Iodatome zurückzuführen sind, kann allein durch Abstandsbetrachtungen nicht entschieden werden, da vergleichbare Werte für Verbindungen mit analoger  $\text{Cu}-\text{Cu}$ -Verknüpfung nicht bekannt sind. Aus dem gleichen Grund können die von Mehrotra und Hoffmann<sup>[7]</sup> berechneten Beziehungen zwischen  $\text{Cu}-\text{Cu}$ -Abständen und Bindungsenergien nicht als Beweis für Metall-Metall-Bindungen in  $\text{R}^2\text{Cu}_2\text{I}_3$  und  $\text{R}^1\text{Cu}_2\text{I}_3$  herangezogen werden. Die Abstände zwischen den über gemeinsame Iod-Tetraederkanten verknüpften  $\text{Cu}$ -Atomen (269.9 bzw. 267.9 pm) sind ebenfalls relativ klein. Die geringe elektrische Leitfähigkeit von  $3 \cdot 10^{-13} \text{ Q}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei  $20^\circ\text{C}$ , gemessen an gepreßtem, pulverförmigen  $\text{R}^2\text{Cu}_2\text{I}_3$ , spricht allerdings gegen eine deutliche, eindimensionale Leitfähigkeit über  $\text{Cu}-\text{Cu}-\text{Cu}$ -Bindungen in Richtung der Kettenachse.

Von welcher Art die Beziehungen zwischen der Struktur der Iodocuprat(I)-Ionen und der Natur der Kationen  $\text{R}$  sind, kann aufgrund des vorliegenden Materials nicht entschieden werden. Gestalt und Ladungsverteilung der Kationen  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  sind sehr unterschiedlich:  $\text{R}^1$  ist kugelförmig mit kugelförmiger Ladungsverteilung;  $\text{R}^2$  ist planar mit delokalisiertem  $\pi$ -Elektronensystem. Trotzdem liegt in beiden Fällen der gleiche Strukturtyp des Anions  $\text{[Cu}_2\text{I}_3]^-$  mit nur geringfügigen Unterschieden in den Bindungslängen und -winkeln vor (Abb. 1). Wählt man für  $\text{R}$  die Katio-

[\*] Prof. Dr. H. Hartl, Dipl.-Chem. F. Mahdjour-Hassan-Abadi  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Freien Universität  
Fabeckstraße 34/36, D-1000 Berlin 33