

organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und wie beschrieben^[2] aufgearbeitet.

Hochdruck-Reaktion: Michael-Acceptor (3 mmol) und Donor (6 mmol) werden unter N_2 mit 1 M-THF-Lösung von $n\text{Bu}_4\text{NF}^{[7]}$ verdünnt in einer 10 mL-Teflonkapsel bei 30°C 5 d unter einem Druck von 10 kbar gehalten; danach wird wie üblich aufgearbeitet.

Eingegangen am 23. Februar 1981 [Z 823]

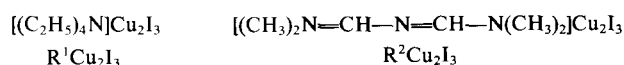
- [1] S. F. Martin, *Tetrahedron* 36, 419 (1980).
- [2] K. Matsumoto, *Angew. Chem.* 82, 1046 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 1013 (1980).
- [3] E. V. Dehmlow, S. Dehmlow: *Phase Transfer Catalysis*, Verlag Chemie, Weinheim 1980; W. E. Keller: *Compendium of Phase Transfer Reactions and Related 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 CH_3CN 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 CH_3CN unter Rühren bei Raumtemperatur (21 h); L. A. Carpino, A. G. Sau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 514; d) CsF in siedendem CH_3CN 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^[*]

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^[1].

Halogenometallate $\text{R}_m\text{M}_n\text{X}_p$ (R =organisches Kation, M =Metall, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) werden gewöhnlich aus Metallhalogeniden und Halogeniden RX in Lösung oder durch Festkörperreaktionen hergestellt. Wir fanden, daß die direkte Umsetzung der Metalle mit Triiodiden RI_3 oder mit Iod in Gegenwart der Iodide 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 R ab. So konnten bei der Umsetzung von Cu mit R^1I_3 =Tetraethylammoniumtriiodid oder R^2I_3 =Dimethyl(3-dimethylamino-2-aza-2-propenyl)-dimethylammoniumtriiodid^[2]



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 Cu_2X_3^-

($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[3] abweicht: 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^[5].

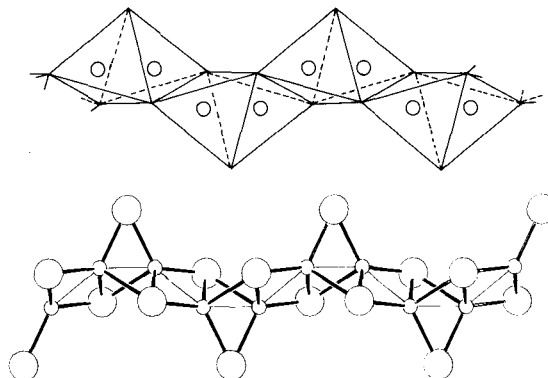


Abb. 1. Struktur des Anions $\text{[Cu}_2\text{I}_3]^-$ in den Iodocupraten(I) $\text{R}^1\text{Cu}_2\text{I}_3$ und $\text{R}^2\text{Cu}_2\text{I}_3$. Oben: Polyedermodell der Kette (Cu : Kreise); unten: Kugelmodell der Kette (I : große Kreise, Cu : kleine Kreise).

$\text{R}^1\text{Cu}_2\text{I}_3$, 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 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^[6] (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^[7] 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 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°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 R sind, kann aufgrund des vorliegenden Materials nicht entschieden werden. Gestalt und Ladungsverteilung der Kationen R^1 und R^2 sind sehr unterschiedlich: R^1 ist kugelförmig mit kugelförmiger Ladungsverteilung; R^2 ist planar mit delokalisiertem π -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 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

nen *N*-Methylpyridinium oder Methyltriphenylphosphonium, die vom Typ her den Kationen R^2 bzw. R^1 vergleichbar sind, so lassen sich zwar ebenfalls Iodocuprate(I) mit einem Verhältnis $Cu:I=2:3$ herstellen, der in Abbildung 1 beschriebene Strukturtyp konnte aber nicht nachgewiesen werden^[3].

Arbeitsvorschrift

$R^2Cu_2I_3$: 2.55 g (5 mmol) R^2I_3 und 1.27 g (20 mmol) Cu-Pulver werden in 40 mL wasserfreiem Chloroform zum Sieden erhitzt, bis sich die Lösung entfärbt (ca. 2 h). Nach dem Abkühlen und Filtrieren wird der graue Rückstand schnell in Dimethylformamid gelöst. Aus der Lösung wird mit wasserfreiem Benzol ein kristalliner, weißer Niederschlag ausgefällt, $F_p = 189-190^\circ C$.

$R^1Cu_2I_3$: 1.26 g (5 mmol) R^1I und 1.27 g (20 mmol) Cu-Pulver werden in 100 mL Aceton zusammen mit 1.27 g (5 mmol) I_2 unter Rückfluß bis zur Gelbfärbung erhitzt. Aus der heiß filtrierten Lösung fallen beim Abkühlen weiße, nadelförmige Kristalle aus; $F_p = 176-177^\circ C$.

Für die Herstellung reiner Kristalle hat es sich als Vorteil erwiesen, mit Kupfer im Überschuß zu arbeiten, da die Trennung von nicht umgesetztem RI_3 Schwierigkeiten bereitet, während nicht umgesetztes Cu abfiltriert werden kann. – Beide Iodocuprate sind in Dimethylformamid und Pyridin gut, in Aceton wenig löslich. In Benzol, Ether, Petrolether, Chloroform und Wasser sind sie unlöslich.

Eingegangen am 15. Oktober 1979,
in veränderter Fassung am 5. September 1980 [Z 828]

- [1] H. Rickert, *Angew. Chem.* 90, 38 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 37 (1978); L. Y. Y. Chan, S. Geller, J. Solid State Chem. 25, 85 (1978).
[2] H. Harit, H. Pritzkow, J. Jander, *Chem. Ber.* 103, 652 (1970); H. Pritzkow, H. Harit, *Acta Crystallogr. B* 29, 1777 (1973).
[3] $CsCu_2Cl_3$ [4a], $C_6H_5N_2Cu_2Br_3$ [4b] und $C_6H_5NCu_2I_3$ [4c] enthalten unendliche Doppelreihen von CuX_4 -Tetraedern, die über jeweils drei gemeinsame Kanten verbunden sind ($C_6H_5N_2^+ =$ Phenyl diazonium, $C_6H_5N^+ = N$ -Methylpyridinium). In $[(C_6H_5)_3(CH_3)P]Cu_2I_3$ [4d] liegen isolierte $Cu_4I_2^{2-}$ -Einheiten mit tetraederförmigen Cu_4 -Clustern vor; die Iodatome befinden sich über den Tetraederkanten.
[4] a) C. Brink, N. F. Binnendijk, J. v. d. Linde, *Acta Crystallogr.* 7, 176 (1954); b) C. Rømming, K. Waerstad, *Chem. Commun.* 1965, 299; c) H. Harit, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, noch unveröffentlicht; d) G. A. Bowmaker, G. R. Clark, D. K. P. Yuen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2329.
[5] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford 1975, S. 158.
[6] A. Camus, N. Marsich, G. Nardin, L. Randaccio, *Inorg. Chim. Acta* 23, 131 (1977).
[7] P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 17, 2187 (1978).

[2 + 2]-Cycloadditionen des *N,N*-Dimethyl-*N*(2-methyl-1-propenyliden)ammonium- („Tetramethylketeniminium“-) Ions an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen

Von Hans-Georg Heine und Willy Hartmann^[*]

Professor Herbert Grünwald zum 60. Geburtstag gewidmet

Salze des *N,N*-Dimethyl-*N*(2-methyl-1-propenyliden)ammonium-Ions („Keteniminium“-Salze) (1) sind – bedingt durch ein energetisch außergewöhnlich tief liegendes unbesetztes Molekülorbital des Ammonium-Ions –

sehr reaktive Verbindungen^[1a]. In ihrer Bereitschaft zu [2 + 2]-Cycloadditionen^[1b], z. B. an einfache Alkene und Alkine, übertreffen sie die Ketene beträchtlich^[2]. Beispielsweise reagiert Dimethylketen mit 2-Buten erst bei $100^\circ C$ ^[2b], (1) ($X = BF_4$) hingegen schon glatt bei Raumtemperatur. Wir fanden nun, daß sich (1) ($X = ZnCl_3$) sogar mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen umsetzt. Es zeigt sich damit erneut und besonders deutlich der Unterschied zu Ketenen, von denen [2 + 2]-Cycloadditionen an relativ elektronenarme Doppelbindungen nicht bekannt sind^[3].

Aus (1) und Acrylsäuremethylester erhält man in siedendem Dichlormethan nach Hydrolyse des Primäraddukts (2a) in guter Ausbeute 3-Methoxycarbonyl-2,2-dimethylcyclobutanon (3a)^[4], dessen Struktur durch das Produkt der Baeyer-Villiger-Oxidation – Terebinsäuremethylester – gesichert ist. Die Addition von Acrylsäureethylester an (1) führt zu (3b), einem Abbauprodukt des α -Pinens^[5]. Noch besser reagiert (1) mit Methacrylsäuremethylester, wobei das Cyclobutanon (3c) entsteht. Dagegen setzt sich (1) unter gleichen Bedingungen – selbst bei längerer Reaktionszeit (48–60 h) – weder mit *trans*-Crotonsäuremethylester noch mit 3-Methyl-2-buten säuremethylester um. Die Dimethylamide von Acryl- und Methacrylsäure sind wieder geeignete Partner. Bei der Anlagerung von (1) an Methacrylsäuredimethylamid bildet sich jedoch neben dem Hauptprodukt (3e) zu ca. 10% das Regioisomer (4e). Ähnlich wie die beiden Acrylamide reagieren auch Vinyl- und Isopropenylmethylketon mit (1). Während Methylvinylketon ausschließlich (3f) ergibt, dessen Struktur durch Abbau zu Terebinsäure gesichert ist, werden mit Isopropenylmethylketon (3g) und (4g) im Verhältnis 80 : 20 erhalten.

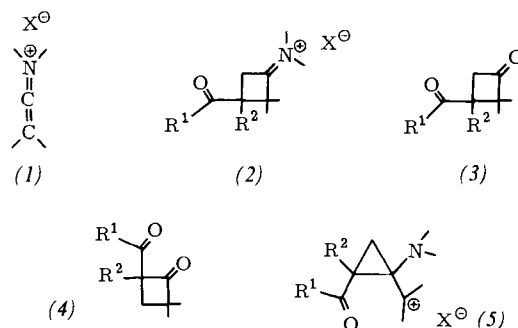


Tabelle 1. Cyclobutanone (3) aus (1) ($X = ZnCl_3$) und α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen.

(3)	R^1	R^2	K_p [$^\circ C/Torr$]	n_D^{20}	Ausb. [a] [%]
(a)	OCH_3	H	87–88/12	1.4391	57
(b)	OC_2H_5	H	93–96/14	1.4384	60
(c)	OCH_3	CH_3	89–92/12	1.4433	71
(d)	$N(CH_3)_2$	H	86–91/0.08	1.4750	65
(e)	$N(CH_3)_2$	CH_3	50–51 [b]	—	20
(f)	CH_3	H	91–92.5/12	1.4481	48
(g)	CH_3	CH_3	97–103/13 [c]	1.4548	34

[a] Mit der Cycloaddition konkurriert in unterschiedlichem Ausmaß eine Polymerisation der α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen. [b] F_p [$^\circ C$] (Ligroin); das 90 : 10-Gemisch von (3e) und (4e) siedet bei $83-87^\circ C/0.15 Torr$, n_D^{20} 1.4770. [c] Isomerengemisch aus (3g) und (4g) (80 : 20).

Die Orientierung der Substituenten in den Cycloaddukten (2) und (3), die sich nicht aus der Polarität der Reaktionskomponenten erklärt, ist bemerkenswert^[6]. Möglicherweise reagiert (1) bei der Umsetzung mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen wie ein Carben als ein 1,1-„pull-push“-Reagens^[1a]; in einer [1 + 2]-Cycloaddition entsteht

[*] Dr. H.-G. Heine, Dr. W. Hartmann
Zentralbereich Forschung und Entwicklung,
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG
Postfach 166, D-4150 Krefeld 11