

nen *N*-Methylpyridinium oder Methyltriphenylphosphonium, die vom Typ her den Kationen R^2 bzw. R^1 vergleichbar sind, so lassen sich zwar ebenfalls Iodocuprate(1) 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, $F_p = 189\text{--}190^\circ\text{C}$.

$R^1Cu_2I_3$: 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; $F_p = 176\text{--}177^\circ\text{C}$.

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. Hartl, H. Pritzkow, J. Jander, Chem. Ber. 103, 652 (1970); H. Pritzkow, H. Hartl, Acta Crystallogr. B 29, 1777 (1973).
- [3] $CsCu_2Cl_3$ [4a], $C_6H_5N_2Cu_2Br_3$ [4b] und $C_6H_8NCu_2I_3$ [4c] enthalten unendliche Doppelreihen von CuX_4 -Tetraedern, die über jeweils drei gemeinsame Kanten verbunden sind ($C_6H_5N_2^+ = N$ -Methylpyridinium, $C_6H_8N^+ = N$ -Methylpyridinium). In $[(C_6H_5)_2(CH_3)P]Cu_2I_3$ [4d] liegen isolierte $Cu_4I_6^{2-}$ -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. Hartl, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, noch unveröffentlicht; d) G. A. Bowman, 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 tiefliegendes 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°C ^[2b], (1) ($X = BF_3$) 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-butensäuremethylester 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.

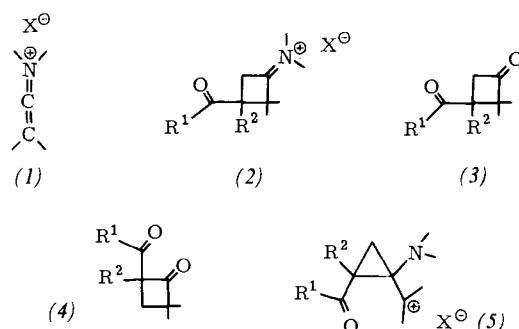


Tabelle 1. Cyclobutanone (3) aus (1) ($X = ZnCl_3$) und α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen.

(3)	R^1	R^2	K_p [°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 [°C] (Ligroin); das 90 : 10-Gemisch von (3e) und (4e) siedet bei 83–87°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

dann primär das Cyclopropyl-dimethylcarbenium-Ion (5); derartige Zwischenstufen werden für die Protonen-katalysierte Umlagerung von Azaspiropentanen zu Phenylimino-substituierten Cyclobutanen formuliert^[7]. Ausschließliche oder bevorzugte Wanderung der substituierten Alkylgruppe führt dann zu (2).

Arbeitsvorschrift

(3a): Zu 86.0 g (1.0 mol) Acrylsäuremethylester und 165.0 g (1.2 mol) wasserfreiem $ZnCl_2$ in 2000 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 werden innerhalb von 30 min unter Rühren 150.0 g (1.1 mol) 1-Chlor-1-dimethylamino-2-methyl-1-propen^[8] in 250 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 14 h Kochen unter Rückfluß setzt man 1000 mL Wasser zu, röhrt über Nacht, trennt die Phasen, extrahiert die wäßrige Phase in einer Kutscher-Steudel-Apparatur erschöpfend mit Ether und arbeitet die organischen Extrakte auf. Fraktionierendes Destillieren liefert 89.6 g (57%) (3a), (98.6% rein); IR (CCl_4): $\nu = 1755$ (Estercarbonyl) und 1805 (Vierringcarbonyl) cm^{-1} ; 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.11$ (s, CH_3), 1.32 (s, CH_3), 2.80–3.50 (m, $CHCH_2$) und 3.76 (s, OCH_3).

Eingegangen am 22. Mai 1981 [Z 838]

- [1] a) L. Ghosez, M. J. O'Donnell in A. P. Marchand, R. E. Lehr: Pericyclic Reactions, Bd. 2, Academic Press, New York 1977, S. 79ff.; b) J. Marchand-Brynaert, L. Ghosez, J. Am. Chem. Soc. 94, 2870 (1972); C. Horraert, A. M. Hesbain-Frisque, L. Ghosez, Angew. Chem. 87, 552 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 569 (1975).
- [2] a) L. Ghosez, J. Marchand-Brynaert, Adv. Org. Chem. 9, 421 (1976); b) N. S. Isaacs, P. Stanbury, J. Chem. Soc. 1973, 166.
- [3] Diphenylketen beispielsweise setzt sich selbst in mehreren Wochen bei 90–100 °C nicht mit Acrylsäureester oder Acrylnitril um: R. Huisgen, L. A. Feiler, Chem. Ber. 102, 3391 (1969).
- [4] Alle neuen Verbindungen ergaben passende spektroskopische Daten.
- [5] K. P. Sivararamkrishnan, L. H. Brannigan, C. S. Marvel, J. Org. Chem. 37, 4206 (1972).
- [6] Für die Cycloaddition des Dimethylketens an Acrylsäuremethylester würde nach störungstheoretischen MO-Rechnungen das Cyclobutanon mit der Methoxycarbonylgruppe in 2-Stellung zu erwarten sein: R. Sustmann, A. Ansmann, F. Vahrenholz, J. Am. Chem. Soc. 94, 8099 (1972).
- [7] J. K. Crandall, W. W. Conover, J. Org. Chem. 39, 63 (1974).
- [8] B. Haveaux, A. Dekoker, M. Rens, A. R. Sidani, J. Toye, L. Ghosez, Org. Synth. 59, 26 (1980).

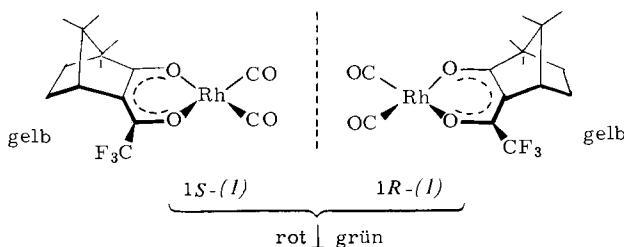
Chirodichroismus verschiedener Enantiomerenzusammensetzungen eines planaren d⁸-Metallkomplexes

Von Volker Schurig^[*]

Enantiomerengemische verschiedener Zusammensetzung können im festen Zustand unterschiedliche physikalische Eigenschaften aufweisen^[1]. Eine Abhängigkeit optischer und elektrischer Eigenschaften von der Enantiomerenzusammensetzung ist zu erwarten, wenn kooperative Phänomene nur in einer bevorzugten Kristallpackung auftreten können. Bemerkenswerte Unterschiede der optischen Festkörpereigenschaften zwischen reinen Enantiomeren und Racemat wurden am chiralen planaren d⁸-Metallkomplex Dicarbonylrhodium(I)-3-trifluoracetylcamphorat (1)^[2a] beobachtet und als „Chirodichroismus“ bezeichnet^[2b].

Die reinen Enantiomere 1R-(1) oder 1S-(1) werden aus n-Hexan als zitronengelbe Kristalle ($F_p = 134.0^\circ C$ (unkorr.)) isoliert, das 1:1-Enantiomerengemisch hingegen kristallisiert als tiefrotes, grünschillerndes Racemat

($F_p = 130.5^\circ C$ (unkorr.)). Werden äquimolare Lösungen der gelben Antipoden 1R-(1) und 1S-(1) in n-Hexan vermischt und eingedampft, so tritt spontan die rote Farbe des Racemats auf. Der Farbeffekt ist besonders anschaulich, wenn Lösungen der Antipoden auf Filterpapier oder



Silicagelfolie in engem Abstand getüpfelt und gegeneinander chromatographiert werden: nach Entwicklung des Chromatogramms erscheint an der Kontaktstelle die scharf umrandete Zone des roten Racemats, während die Bereiche der unvermischten Antipoden gelb sind. Die Bildung des roten Racemats lässt sich auch als Festkörperreaktion^[3] beim Vermischen sublimierter Proben der Antipoden visuell verfolgen (10 min). Augenblicklich erfolgt die Bildung eines roten Bodenkörpers beim Anfeuchten des gelben Gemisches mit wenig Lösungsmittel ($CHCl_3$).

Das Diffusreflexionsspektrum^[4] des Racemats (550, ca. 450 sh, 370, 318 nm) unterscheidet sich deutlich von dem der reinen Enantiomere (385, 318 nm); charakteristisch ist das Auftreten zusätzlicher Banden bei 550 und 450 nm für das Racemat^[5].

Die Racemform von (1) erweist sich als eine echte stöchiometrische binäre Verbindung, deren Schmelzpunkt durch Beimischung von reinem Enantiomer erniedrigt wird (z. B. $F_p = 127.5^\circ C$ für 1R-(1), ee = 28%). In verdünnter Lösung sind keine Unterschiede der skalaren physikalischen Eigenschaften zwischen reinen Enantiomeren und racemischer Mischung feststellbar (UV-VIS, NMR, IR)^[6]. Die Schmelzen der reinen Enantiomere und des Racemats sind jeweils braunrot.

Planare d⁸-Metallkomplexe (z. B. die Dicarbonylmetall-acetylacetone von Rh und Ir) bilden im Kristallgitter Columnarstrukturen mit intermolekularer Metall-Metall-Wechselwirkung. Diese Verbindungen zeigen deshalb im festen Zustand sowohl eindimensionale elektrische Effekte als auch anisotrope optische Eigenschaften^[7]. Der hier für (1) beschriebene Chirodichroismus wird auf die unterschiedliche Kristallpackung der reinen Enantiomere und des Racemats zurückgeführt. Diese Erklärung wird durch die Röntgen-Strukturanalyse^[8] bestätigt: Die entgegengesetzten konfigurierten Moleküle der racemischen Verbindung stapeln sich in idealer Weise alternierend in einer Columnarstruktur, wobei die Bildung linearer Ketten von Rhodiumatomen (Rh—Rh 3.38 Å) parallel zur z-Achse kooperative Phänomene ermöglicht. Die identische Konfiguration der Moleküle im reinen Enantiomer verhindert dagegen eine Packung mit intermolekularer d-d-Wechselwirkung, so daß die Rhodiumatome der im Gitter versetzt angeordneten Moleküle nur eine Zickzack-Kette (Rh—Rh 4.32 Å) bilden können.

Die Einführung von Chiralität in die innere Koordinationssphäre eines Metallions bietet daher einen interessanten Parameter zur Untersuchung sterischer Einflüsse gleich konstituierter, jedoch unterschiedlich konfigurierter Liganden auf kooperative Eigenschaften im festen Zustand. Aus den Befunden an (1) geht hervor, daß die Kristallpackung gegenüber der M-M-Wechselwirkung einen dominieren-

[*] Prof. Dr. V. Schurig
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen