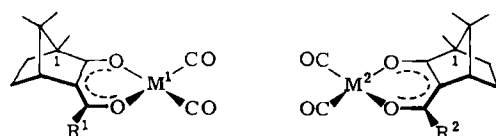


Konstruktion einer alternierenden (Rh,Rh,Ir,Ir) ∞ -Columnarstruktur über ein Quasiracemat**

Von Volker Schurig*, Wolfgang Pille und Werner Winter

Am Beispiel des chiralen, quadratisch-planaren d⁸-Metallchelats Dicarboxylrhodium(I)-3-trifluoracetylcampherat **1**^[1a] wurde kürzlich über einen auffälligen Einfluß der relativen Händigkeit der β -Diketonatliganden auf kooperative Phänomene im Kristallverband berichtet^[1b]: So werden die gleichartig konfigurierten Moleküle in den kristallinen gelben Enantiomeren von **1** unter zickzack-Anordnung der Metallatome gepackt, die entgegengesetzt konfigurierten Moleküle im kristallinen rot-grünen (dichroitischen) Racemat hingegen unter Bildung einer Columnarstruktur mit eindimensionaler Metallatomkette gestapelt.



(1S)-**1**: R¹ = CF₃, M¹ = Rh
(1R)-**2**: R² = CH₃, M² = Rh
(1R)-**3**: R² = CF₃, M² = Ir

Es wurde diskutiert^[1b], den dirigierenden Einfluß der heterochiralen Liganden im Racemat zum gezielten Aufbau hochgeordneter Festkörperstrukturen mit alternierenden molekularen Eigenschaften zu nutzen, wobei sich Quasienantiomere ähnlicher Struktur „reißverschlußartig“ zu stabilen Quasiracematen („aktive Racemate“^[2]) zusammenfügen sollten.

Nachdem aus gelbem Dicarboxylrhodium(I)-(1R)-3-acetylcampherat (1R)-**2** und gelbem Dicarboxylrhodium(I)-(1S)-3-trifluoracetylcampherat (1S)-**1** ein rot-grünes (dichroitisches) Quasiracemat gewonnen werden konnte, versuchten wir, auch eine Columnarstruktur mit homologen, alternierend angeordneten Zentralatomen aufzubauen. Bei Mischung äquimolarer Mengen des gelben kristallinen Quasienantiomers Dicarboxylrhodium(I)-(1S)-3-trifluoracetylcampherat (1S)-**1** und des ebenfalls gelben kristallinen Quasienantiomers entgegengesetzter Konfiguration Dicarboxyliridium(I)-(1R)-3-trifluoracetylcampherat (1R)-**3** bildet sich aus der Lösung (*n*-Hexan) oder durch langsame Festkörperreaktion spontan ein kristallines schwarz-violettes (dichroitisches) Quasiracemat.

Die Kristallstruktur des Quasiracemats (1S)-**1**/(1R)-**3** (Raumgruppe C₂, *a* = 27.808(8), *b* = 9.384(3), *c* = 13.486(3) Å, β = 117.57(2)°, *Z* = 4 für die dimere Einheit)^[3a] steht in enger Beziehung zu der des Racemats (1S)-**1**/(1R)-**1** (Raumgruppe C₂/c, *a* = 24.726(1), *b* = 9.365(1), *c* = 13.447(1) Å, β = 91.56(1)°, *Z* = 8)^[3b]: Die *b*- und *c*-Achse sind in Quasiracemat und Racemat ähnlich lang, während die verlängerte *a*-Achse im Quasiracemat der [101]-Achse im Racemat entspricht. In beiden Columnarstrukturen (Fig. 1) stapeln sich *anti*-orientierte racemische bzw. quasiracemische Molekülpaaire (*R,S*) dergestalt, daß insgesamt eine alternierende Ligandenanordnung (*R,R,S,S*) ∞ entlang der *c*-Kristallachse resultiert^[4]. Bei Mischung der reinen

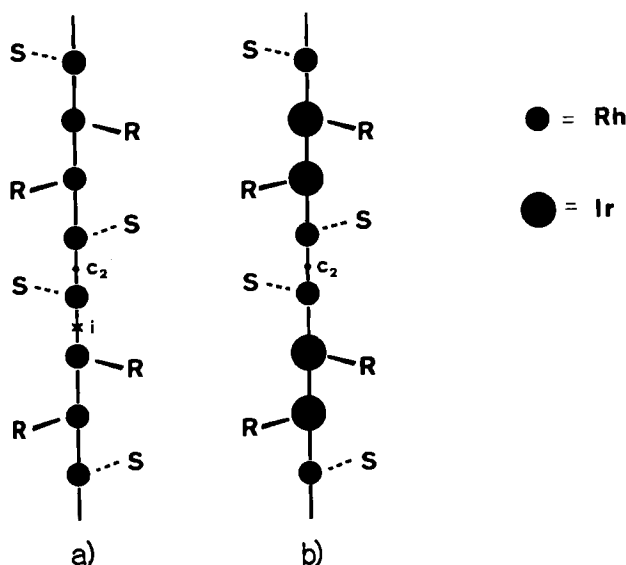


Fig. 1. Konstruktion einer alternierenden (Rh,Rh,Ir,Ir) ∞ -Columnarstruktur (b) durch Steuerung chiraler Liganden: Strukturvergleich zwischen a) Racemat [hergestellt aus (1S)-**1** und (1R)-**1** (1 : 1)] und b) Quasiracemat [hergestellt aus (1S)-**1** und (1R)-**3** (1 : 1)].

Quasienantiomere (1S)-**1** und (1R)-**3** entsteht also das Quasiracemat als hochgeordnete Columnarstruktur mit eindimensionaler (Rh,Rh,Ir,Ir) ∞ -Kette der Zentralatome. Die Rh-Rh-, Ir-Ir- und Rh-Ir-Abstände betragen 3.36, 3.36 bzw. 3.43 (± 0.02) Å. Die Metallkette ist im Quasiracemat nicht strikt linear, da die Rh-Rh- und Ir-Ir-Einheiten im Kristallgitter geringfügig versetzt angeordnet sind; der Abstand zwischen den Achsen, die jeweils alle Rh- bzw. Ir-Atome enthalten, beträgt 0.6 Å.

Die aufgrund der Händigkeit der Moleküle erzwungene paarweise Stapelung im kristallinen Quasiracemat repräsentiert einen neuen Typ eindimensionaler Metallketten^[5]. Die gezielte Herstellung von Quasiracematen erscheint daher als Methode zur Konstruktion kollektiver Festkörperstrukturen mit alternierenden molekularen Parametern vielversprechend.

Eingegangen am 1. Dezember 1982 [Z 214]

- [1] a) V. Schurig, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 736; b) *Angew. Chem.* 93 (1981) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 807.
- [2] M. Delepine, *Helv. Chim. Acta* 22 (1939) 519.
- [3] a) Nonius CAD4, Mo $\kappa\alpha$ (Graphit-Monochromator), 1697 symmetrieunabhängige Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$, $R = 0.077$ (Rh,Ir anisotrop). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50354, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden; b) F. Frolow, D. Rabinovich, V. Schurig, noch unveröffentlicht.
- [4] Eine ähnliche Anordnung von Quasienantiomeren in einem „aktiven Racemat“ [2] wurde im System [(+)-Co(en)₃], (-)-Cr(en)₃]Cl₆·6.1 H₂O röntgenographisch nachgewiesen (P. A. Whuler, C. Brouty, P. Spinat, P. Herpin, *Acta Crystallogr. B* 32 (1976) 194).
- [5] Andere Beispiele alternierender Columnarstrukturen vgl. J. S. Miller, A. J. Epstein, *Prog. Inorg. Chem.* 20 (1976) 1; J. A. Ibers, L. J. Pace, J. Martinson, B. M. Hoffmann, *Struct. Bonding (Berlin)* 50 (1981) 1; zit. Lit.

Isotopeneffekte bei der Niederdruck-, Hochdruck- und Dünnschichtchromatographie der Lanthanoiden

Von Alfons Hufnagel und Hermann Specker*

Bei der HPLC der Lanthanoiden konnten wir bei den Isotopen Samarium-154 und Samarium-144 einen Isoto-

[*] Prof. Dr. V. Schurig, W. Pille, Prof. Dr. W. Winter [*]
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[*] Röntgen-Strukturanalyse.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk unterstützt.

[*] Prof. Dr. H. Specker, Dr. A. Hufnagel
Lehrstuhl Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

peneeffekt nachweisen^[1]. Der Gesamttrennfaktor G, definiert nach Heumann^[2], betrug 1.06. Der Nachweis wurde massenspektroskopisch geführt. In Fortsetzung dieser Versuche haben wir die Lanthanoide Cer und Europium untersucht. Beide Elemente erwiesen sich in ihrer natürlichen Zusammensetzung und bei der nachfolgenden Bestimmung durch Neutronenaktivierungsanalyse als besonders günstig. In Tabelle 1 sind physikalische Eigenschaften der zur Messung der Isotopenanreicherung verwendeten Isotope angegeben.

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der verwendeten Isotope. $T_{1/2}$ = Halbwertszeit, E = Energie der γ -Emissionslinien, P = Emissionswahrscheinlichkeit.

stabiles Nuklid	Häufigkeit [%]	aktives Nuklid	$T_{1/2}$	E [keV]	P [%]
^{140}Ce	88.48	^{141}Ce	32.5 d	145.45	48
^{142}Ce	11.07	^{143}Ce	33 h	293.3	43.3
^{151}Eu	47.8	^{152}Eu	12.7 a	344.3	27
^{153}Eu	52.2	^{154}Eu	8.5 a	123.1	40.46

In den ersten Versuchsreihen wurde $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ reinst noch mehrfach gereinigt und dann auf zwei hintereinandergeschalteten Niederdrucksäulen [Lobar Fertigsäule, Merck, Größe A (240-10), Li Chroprep Si 60 (40-64 μm)] chromatographiert. Es wurden 50 μL einer 1 M Ce^{3+} -Lösung ($\approx 7 \text{ mg Ce}^{3+}$) in Methanol/ HNO_3 (3:1) über einen Dreiwegehahn aufgegeben. Das Laufmittel war Diisopropylether/Tetrahydrofuran/ HNO_3 (65%) im Verhältnis 100:20:5. Die sehr gut zu reproduzierende Retentionszeit betrug für Cer 187 min, die Peakbreite 39 min. Nach der Fraktionierung des Cerpeaks in drei Zwölf-Minuten-Fraktionen wurden die „Kopf“- und „Schwanz“-Fraktion unter größter Sorgfalt aufbereitet und dann aktiviert (Neutronenfluß $10^{14} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Die Absolutgehalte der Einzel-fraktionen an Cer wurden nicht gemessen; für eine Aussage über einen Isotopeneffekt nach der benutzten Definition des Gesamttrennfaktors G wurden die Quotienten aus den Nettozählraten der charakteristischen γ -Emissionslinien der Isotope Cer-143 zu Cer-141 aus den „Kopf“- zu den „Schwanz“-Fraktionen gebildet. Nach zehn Einzelmessungen ergab sich die Anreicherung des schwereren Isotopes am „Kopf“ des Cerpeaks mit einer statistischen Sicherheit von 99.9% bei einem mittleren Gesamttrennfaktor von $0.65:0.59 = 1.102$.

Bei der HPLC- und DC-Anreicherung gingen wir von aktiviertem Cer und Europium aus. Bei der HPLC war das Laufmittel Diisopropylether/Tetrahydrofuran/ HNO_3 (100:35:4) (HPLC-Pumpe „Constametric“, Säulen Firma Knauer, Kieselgel 60 Li Chrosorb, Korngröße 7 μm , Porengröße 60 Å, Maß: $250 \times 4.6 \text{ mm}$), aufgegebene Probenmenge 150 $\mu\text{g Ce}^{3+}$ bzw. 0.38 $\mu\text{g Eu}^{3+}$. Die Indizierung erfolgte über einen NaI(Tl)-Durchflußszintillator. Anhand der erhaltenen Chromatogramme wurden jeweils fünf Fraktionen zu je einer Minute gebildet und jede Fraktion γ -spektroskopisch vermessen. Für die Isotope des Cers ergaben sich Gesamttrennfaktoren von 1.085; auch dieses Ergebnis wurde aus 18 Einzelmessungen mit 99.9% gesichert; der entsprechende Trennfaktor beim Europium betrug 1.03 bei gleicher statistischer Sicherheit. Nach unseren bisherigen Befunden sind die unterschiedlichen gemessenen mittleren Gesamttrennfaktoren der Elemente Cer und Europium nicht in erster Linie die Folge einer unterschiedlichen Fraktionsbildung, sondern auf ihre verschiedenen Retentionszeiten zurückzuführen. Wir untersuchen derzeit die Trennstufenhöhen in den von uns betrachteten Proben-

Träger-Laufmittel-Systemen, um die Elementartrennfaktoren berechnen zu können.

Die DC hat sich bei der Trennung aller Lanthanoiden als die leistungsfähigste chromatographische Methode erwiesen^[3] [Fertigplatten Firma Merck, Kieselgel silanisiert (0.25 mm), Maß: $20 \times 20 \text{ cm}$, ohne Fluoreszenzindikator]. Aus diesem Grunde wurde sie von uns zur Anreicherung der Europiumisotope herangezogen. Allerdings lassen sich die Substanzzonen bei der üblichen Chromatographie nicht reproduzierbar als „Kopf“- und „Schwanz“-Zonen definieren und in diese auftrennen. Es ist bekannt, daß sich die Substanzzonen durch Einengung des Laufmittelsstromes konzentrieren lassen^[4]. Dadurch konnte die Zone in eine „Kopf“- , eine „Schwanz“- und eine „Mittel“-Zone aufgeteilt werden. Das Laufmittel war Diisopropylether/Tetrahydrofuran/ HNO_3 (100:50:5). Wir erhielten bei den Isotopen Europium-154:Europium-152 aus 21 Einzelmessungen aus der „Kopf“- und „Schwanz“-Zone einen Gesamttrennfaktor von 1.06. Auch die korrespondierende Abreicherung in der „Schwanz“-Zone wurde aus 23 Einzelmessungen auf dem 99.9%-Signifikanz-Niveau abgesichert. Nach unseren Kenntnissen ist noch niemals in der anorganischen DC ein Isotopeneffekt nachgewiesen worden. Bei den nachgewiesenen Isotopeneffekten ergab sich in allen Fällen eine Anreicherung des schwereren Isotops in der Kopfzone bzw. Kopfzone bei der Säulen- und Dünnschichtchromatographie. Das ist in Einklang mit den von uns entwickelten chromatographischen Trennungen aller Lanthanoiden, die mit demselben Laufmittelsystem durchgeführt wurden.

Eingegangen am 19. November 1982 [Z 205]

[1] H. Specker, W. Weuster, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 302 (1980) 205.

[2] K. G. Heumann, *Z. Naturforsch. B* 27 (1972) 492.

[3] K. Jung, H. Specker, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 300 (1980) 15.

[4] E. Stahl: *Dünnschichtchromatographie*, 2. Aufl., Springer, Berlin 1967.

Tetraethoxyallen: Äquivalent des fiktiven Malonester-dianions - Ein vielseitiger Synthesebaustein**

Von Rolf W. Saalfrank* und Walter Rost

Donor/Acceptor-substituierte Allene sind ambiphil und reagieren am Zentralatom C-2 sowohl mit Nucleophilen als auch mit Elektrophilen^[1]. Entsprechende Überlegungen sagen für 1,3-Donor/Donor-substituierte Allene dinucleophile Eigenschaften voraus.

Wir haben nun Tetraethoxyallen **3**^[2,5] (Tabelle 1) als Äquivalent für das fiktive Malonester-dianion verwendet. Erwartungsgemäß reagiert **3** mit Phosgen **4A** bzw. Thiophosgen **4B** ($Z = \text{gute Abgangsgruppe}$) unter Eliminierung von 2 mol Ethylchlorid (pro mol **3**) über die nicht isolierbare Zwischenstufe **5A** bzw. **5B** zu Bis(ethoxycarbonyl)keten **6A** (Tabelle 1) bzw. dem spontan zu 1,3-Dithietan-2,4-diylidenbis(malonsäurediethylester) dimerisierenden Bis(ethoxycarbonyl)thioketen **6B**.

Der Versuch, mit dem „Phosgenäquivalent“ Dichlormethylenmalononitril **4C**^[6] das Allen **6C** zu gewinnen, schlug fehl. In diesem Falle unterbleibt die Abspaltung des zweiten Mols Ethylchlorid, und man kann den 3-Chlor-4,4-di-

[*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, W. Rost
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] 1,3-Donor/Donor-substituierte Allene in der Synthese, 1. Mitteilung (Teil der Diplomarbeit von W. R. (1982)). Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.