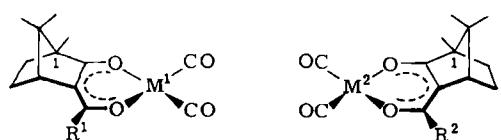


Konstruktion einer alternierenden $(\text{Rh},\text{Rh},\text{Ir},\text{Ir})_{\infty}$ -Columnarstruktur über ein Quasiracemat**

Von Volker Schurig*, Wolfgang Pille und Werner Winter

Am Beispiel des chiralen, quadratisch-planaren d^8 -Metallchelats Dicarbonylrhodium(I)-3-trifluoracetylcampherrat **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**: $\text{R}^1 = \text{CF}_3$, $\text{M}^1 = \text{Rh}$
 (1R)-**2**: $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{M}^2 = \text{Rh}$
 (1R)-**3**: $\text{R}^2 = \text{CF}_3$, $\text{M}^2 = \text{Ir}$

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 Dicarbonylrhodium(I)-(1R)-3-acetylcampherat (1R)-**2** und gelbem Dicarbonylrhodium(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 Dicarbonylrhodium(I)-(1S)-3-trifluoracetylcampherat (1S)-**1** und des ebenfalls gelben kristallinen Quasienantiomers entgegengesetzter Konfiguration Dicarbonyliridium(I)-(1R)-3-trifluoracetylcampherat (1R)-**3** bildet sich aus der Lösung (*n*-Hexan) oder durch langsame Festkörperreaktion spontan ein kristallines schwarz-violette (dichroitische) Quasiracemat.

Die Kristallstruktur des Quasiracemats (1S)-**1**/(1R)-**3** (Raumgruppe C_2 , $a = 27.808(8)$, $b = 9.384(3)$, $c = 13.486(3)$ Å, $\beta = 117.57(2)^\circ$, $Z = 4$ für die dimere Einheit)^[3a] steht in enger Beziehung zu der des Racemats (1S)-**1**/(1R)-**1** (Raumgruppe C_2/c , $a = 24.726(1)$, $b = 9.365(1)$, $c = 13.447(1)$ Å, $\beta = 91.56(1)^\circ$, $Z = 8$)^[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 Molekülpaares (*R,S*) dergestalt, daß insgesamt eine alternierende Ligandenanordnung (*R,R,S,S*) $_{\infty}$ entlang der *c*-Kristallachse resultiert^[4]. Bei Mischung der reinen

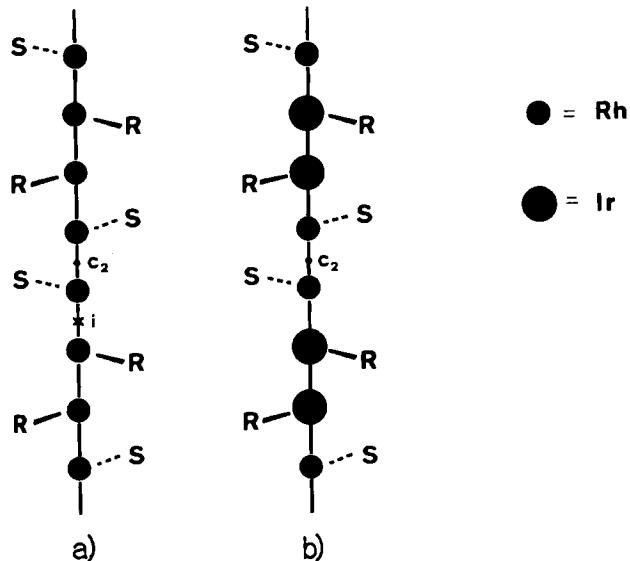


Fig. 1. Konstruktion einer alternierenden $(\text{Rh},\text{Rh},\text{Ir},\text{Ir})_{\infty}$ -Columnarstruktur (b) durch Steuerung chiraler Liganden: Strukturvergleich zwischen a) Racemat [hergestellt aus (1S)-**1** und (1R)-**1** (1:1)] und b) Quasiracemat [hergestellt aus (1S)-**1** und (1R)-**3**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

Quasienantiomere (1S)-**1** und (1R)-**3** entsteht also das Quasiracemat als *hochgeordnete* Columnarstruktur mit eindimensionaler $(\text{Rh},\text{Rh},\text{Ir},\text{Ir})_{\infty}$ -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. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 807.
- [2] M. Delapine, *Helv. Chim. Acta* 22 (1939) 519.
- [3] a) Nonius CAD4, Mo_{Kα} (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. Frolov, 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. Marston, 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. H. Specker, Dr. A. Hufnagel
 Lehrstuhl Anorganische Chemie I der Universität
 Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

[*] 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.

peneffekt nachweisen^[1]. Der Gesamtrennfaktor 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 Dreiegehahn 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 Einzelfraktionen an Cer wurden nicht gemessen; für eine Aussage über einen Isotopeneffekt nach der benutzten Definition des Gesamtrennfaktors 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 Gesamtrennfaktor 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 × 4.6 mm), aufgegebene Probenmenge 150 μg Ce^{3+} bzw. 0.38 μg Eu^{3+} . Die Indizierung erfolgte über einen $\text{NaI}(\text{Tl})$ -Durchflusszintillator. 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 Gesamtrennfaktoren 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 Gesamtrennfaktoren 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-Laumittel-Systemen, um die Elementartrennfaktoren berechnen zu können.

Die DC hat sich bei der Trennung aller Lanthanoide als die leistungsfähigste chromatographische Methode erwiesen^[3] [Fertigplatten Firma Merck, Kieselgel silanisiert (0.25 mm), Maß: 20 × 20 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 aufzutrennen. Es ist bekannt, daß sich die Substanzzonen durch Einengung des Laumittelstromes konzentrieren lassen^[4]. Dadurch konnte die Zone in eine „Kopf“-, eine „Schwanz“- und eine „Mittel“-Zone aufgeteilt werden. Das Laumittel 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 Gesamtrennfaktor von 1.06. Auch die korrespondierende Anreicherung 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 Kopffaktion bzw. Kopfzone bei der Säulen- und Dünnschichtchromatographie. Das ist in Einklang mit den von uns entwickelten chromatographischen Trennungen aller Lanthanoide, die mit demselben Laumittelsystem 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 = 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-Dithian-2,4-diylidienbis(malonsäurediethylester) dimerisierenden Bis(ethoxycarbonyl)thioketen 6B.

Der Versuch, mit dem „Phosgenäquivalent“ Dichlormethylenmalononitril 4C^[8] 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-dimethylidien-1,3-dithian 7 gewinnen.

[*] 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.