

(1), 5.55 (1), 5.67 (1), 5.72 (1); ^{13}C -NMR, **1a**: δ = 133.4 (d), 131.4 (d), 130.7 (d), 130.6 (d), 52.0 (d), 48.7 (d), 45.6 (d), 44.4 (d), 43.1 (d), 42.0 (d), 41.7 (d), 40.9 (t), 37.7 (d), 36.4 (t), 31.8 (t); **1b**: δ = 133.5 (d), 131.4 (d), 130.7 (d), 130.5 (d), 52.3 (d), 48.5 (d), 47.3 (d), 44.1 (d), 42.7 (d), 41.2 (d), 41.0 (t+d), 38.0 (d), 36.5 (t), 31.7 (t).

[5] IR, **1a**, **b** [cm^{-1}]: ν = 3040 s, 2930 s, 2840 m, 1640 sh, 1608 m, 1470 m, 1438 m, 712 s, 725 sh, 698 sh.

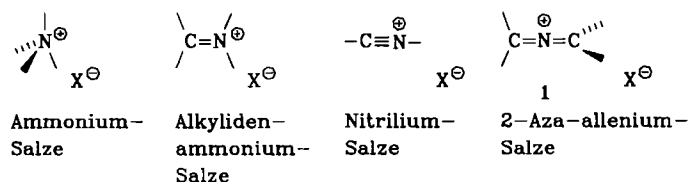
[6] MS, **1a**, **b** (m/z , rel. Int. (%)): 198 (10), 183 (1), 169 (1), 157 (1), 132 (20), 131 (8), 117 (6), 91 (10), 66 (100).

Ein neuer, einfacher Weg zu 2-Aza-allenium-Salzen - Bis(2-adamantyliden)ammonium-hexachloroantimonat**

Von Ernst-Ulrich Würthwein*, Rainer Kupfer,

Peter H. M. Budzelaar, Cornelia Strobel und Horst P. Beck

2-Aza-allenium-Salze **1** bilden neben Ammonium-, Alkylidenammonium- und Nitrilium-Salzen eine Klasse organischer Verbindungen mit positiv geladenen „Oktett“-Stickstoffatomen.



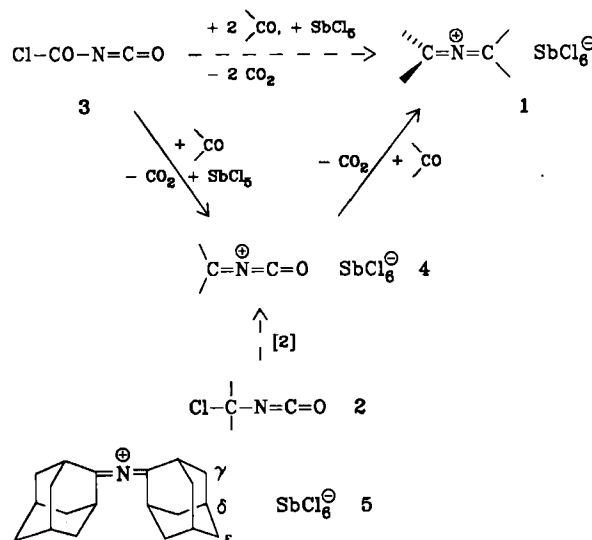
Die Salze **1**, die inzwischen nach mehreren Methoden zugänglich sind^[1,2], wurden als Zwischenstufen bei $\text{S}_\text{N}1$ -Reaktionen diskutiert^[3]. Ihre Gasphasenchemie wurde theoretisch^[4] und experimentell^[5] untersucht, ihre Struktur im Festkörper wurde röntgenographisch bestimmt^[6].

Wir berichten über eine einfache, einstufige Synthese der Salze **1**, die von nichtenolisierbaren Aldehyden und Ketonen ausgeht.

Jochims et al.^[2,6] verwenden bei ihrer Synthese als Zwischenprodukte substituierte Chlormethylisocyanate **2**, die – aus Iminen und Phosgen zugänglich^[7] – analog zu der von Staudinger et al. beschriebenen Reaktion von Arylisocyanaten^[8] mit Carbonylverbindungen und Lewis-Säuren 2-Aza-allenium-Salze **1** ergeben.

Bei unserer Methode machen wir zweimal von dieser Isocyanatreaktion Gebrauch, indem wir das käufliche Chlorcarbonylisocyanat **3** in Gegenwart von Antimonpentachlorid als Lewis-Säure mit der Carbonylverbindung im Molverhältnis 1:2 umsetzen. Wir gelangen so ohne Synthese der oft empfindlichen Imine und ohne Verwendung von Phosgen direkt zu den Salzen **1**. Chlorcarbonylisocyanat **3** dient dabei als Reagens für das „ =N=C= “-Synthon, denn nur das Stickstoffatom von **3** verbleibt im Produkt **1**. Unsere ^{13}C -NMR-Versuche legen nahe, daß **3** von SbCl_5 komplexiert und aktiviert, aber nicht dissoziiert wird; ein O=C=N=C=O -Ion konnte bisher nicht nachgewiesen werden (vgl. ^[9]). Wie bei den Versuchen von Jochims et

al.^[2,6] sind 1-Oxa-3-aza-butatrienium-Salze **4** als Zwischenstufe zu vermuten.



In Abwesenheit einer Lewis-Säure reagiert **3** mit Carbonylverbindungen zu α -Chloralkylisocyanatocarbonaten^[10].

Benzaldehyd und Benzophenon als aromatische Carbonylverbindungen reagieren glatt in 59 bzw. 75% Ausbeute zu den Salzen **1** (vgl. ^[1]). Die Reaktion mit Pivalaldehyd und Di-*tert*-butylketon führt nicht zu Salzen **1**, möglicherweise wegen der chlorierenden Eigenschaften des Antimonpentachlorids. Adamantanon jedoch ergibt in 28% Ausbeute das neuartige Bis(2-adamantyliden)ammonium-hexachloroantimonat **5**^[11]; das Kation dieses ersten alicyclischen 2-Aza-allenium-Salzes ist isoelektronisch mit dem von Wynberg et al.^[12] synthetisierten Bis(adamantyliden)methan.

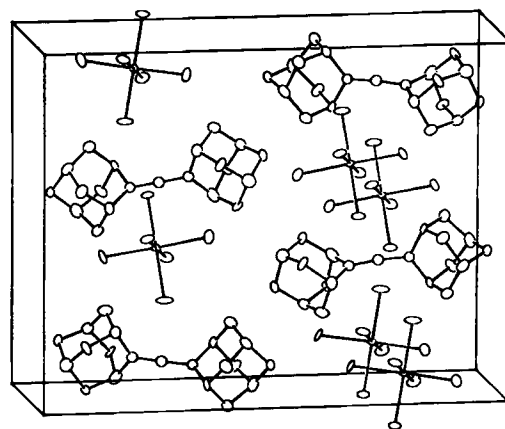


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Elementarzelle von Bis(2-adamantyliden)ammonium-hexachloroantimonat **5**, Aufsicht auf (001). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 10%. Die Kristalle sind vor allem im Hinblick auf Rotationen um die C=N=C -Achse des Kations fehlgeordnet.

Die Struktur von **5** im Kristall wurde röntgenographisch bestimmt^[13]; wie bei anderen hochsymmetrischen Molekülen sind auch die Kristalle von **5** stark fehlgeordnet ($R=0.092$)^[14] (Abb. 1). Die theoretisch vorhergesagte Strukturflexibilität von Verbindungen dieser Klasse^[4] wird an den hohen Temperaturfaktoren der C=N=C -Brückentome deutlich (in Abb. 1 isotrop). Die gemessenen C=N -

[*] Priv.-Doz. Dr. E.-U. Würthwein, Dipl.-Chem. R. Kupfer,

Dr. P. H. M. Budzelaar

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Prof. Dr. H. P. Beck, Dipl.-Chem. C. Strobel (Kristallstrukturanalyse)

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. J. C. Jochims, Konstanz, für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse und Prof. R. Allmann, Marburg, für Hilfe bei der Strukturaufklärung.

Bindungslängen ($130, 135 \pm 9$ pm) und der C—N—C-Bindungswinkel ($167 \pm 10^\circ$) sind deshalb bisher für eine präzise Konformationsanalyse zu ungenau. Die Kristallpackung ähnelt überraschend stark der CaC_2 -Struktur; eine leichte Verkipfung der Hanteln von **5** in *c*-Richtung bedingt die beobachtete Überstruktur (*c* ist gegenüber der CaC_2 -Struktur verdoppelt). Anders betrachtet läßt sich die Packung auch aus Schichten der Kationen von **5** parallel 012 aufgebaut denken, wobei die SbCl_6 -Anionen in ihrer Schicht die Lücken der Kationenschicht besetzen. Eine Tieftemperatur-Röntgen-Strukturanalyse von **5** ist in Vorbereitung.

Eingegangen am 29. Oktober 1984,
in veränderter Fassung am 21. Januar 1985 [Z 1052]

- [1] E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* 93 (1981) 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 99.
- [2] M. Al-Talib, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3222.
- [3] H. Böhme, G. Braun, A. Ingendoh, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 717.
- [4] E.-U. Würthwein, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 2971.
- [5] E.-U. Würthwein, H. Halim, H. Schwarz, N. M. M. Nibbering, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2626; J. C. Kleingeld, N. M. M. Nibbering, H. Halim, H. Schwarz, E.-U. Würthwein, *ibid.* 116 (1983) 3877.
- [6] M. Al-Talib, I. Jibril, E.-U. Würthwein, J. C. Jochims, G. Huttner, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3365.
- [7] V. I. Gorbatenko, L. I. Samarai, *Synthesis* 1980, 85; G. Heywang in Houben-Weyl: *Methoden der organischen Chemie*, Bd. 4E, Thieme, Stuttgart 1983, S. 53f.
- [8] H. Staudinger, R. Endle, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 50 (1920) 1042.
- [9] C. Jäckh, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* 106 (1973) 1752.
- [10] V. I. Gorbatenko, L. F. Lur'e, L. I. Samarai, *J. Org. Chem. USSR* 12 (1976) 1917.
- [11] Unter N_2 tropft man zu einer Lösung von 3.0 g (10.0 mmol) SbCl_5 in 20 mL wasserfreiem Chloroform bei -50 bis -60°C unter Rühren eine Lösung von 1.06 g (10.0 mmol) **3** in 10 mL Chloroform und danach eine Lösung von 3.5 g (23.3 mmol) 2-Adamantanon in 20 mL Chloroform. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt dann 12 h unter Rückfluß. Der Feststoff wird über eine Fritte abfiltriert, in heißem Nitromethan (oder Acetonitril) mit wenig Aktivkohle aufgelöst und heiß (mit Seesand) filtriert. Man erhält farblose Kristallplättchen, die abgesaugt, mit 2×10 mL Dichlormethan und 2×10 mL Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden; Ausbeute 1.7 g **5** (28%); IR (CHBr_3): $\nu = 1935 \text{ cm}^{-1}$ (Cumulen).
- [12] J. Strating, A. H. Albers, H. Wynberg, *Chem. Commun.* 1970, 818.
- [13] Orthorhombische Kristalle; $F_p = 269^\circ\text{C}$; Raumgruppe $\text{Pna}2_1$, $Z = 4$, $a = 15.788$, $b = 20.282$, $c = 7.938 \text{ Å}$; Intensitätsmessungen bei RT ($\text{AgK}\alpha$, Graphitmonochromator) auf Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100; Strukturlösung mit SHELX 76. 25 132 Reflexe, 2534 symmetrieunabhängig; $R = 0.0922$ (anisotrop, γ , δ , ϵ -Adamantan-C-Atome fixiert, C=N=C isotrop). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51068, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] O. Ermer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 251.

Neue Methode zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses, bei der die Probe zugleich als Standard dient**

Von Maurice L. Pasquier und Werner Marty*

Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses (*ee*) einer neuen, chiralen Verbindung basiert üblicherweise auf den diastereomeren Wechselwirkungen zwischen den Molekülen dieser Verbindung und den Molekülen einer anderen Verbindung mit bekanntem *ee*^[1,2]. Meßbare diastereo-

mere Wechselwirkungen zwischen *Enantiomeren* (d. h. Molekülen mit der gleichen Konstitution) in einer Probe genügen jedoch für die Bestimmung von *ee*^[2-6], selbst in *Abwesenheit eines enantiomerenreinen Standards*. Die Bestimmung von *ee* nach diesem Prinzip erscheint attraktiv, doch sind geeignete Verfahren unseres Wissens noch nicht ausgearbeitet worden. Wir stellen hier einen Weg vor, der die Bestimmung von *ee* für eine Vielfalt von Substraten ermöglichen könnte.

Bei einer Mischung enantiomerer Moleküle C(abcd) (die z. B. ein einziges stereogenes Atom enthalten) sei das Verhältnis $[R]_0/[S]_0$ unbekannt. Die Umsetzung mit einem difunktionellen, achiralen Reagens F führt zu Diastereomeren, d. h. einer achiralen *meso*-Spezies **m** und einem *Enantiomerenpaar* der chiralen Spezies **e**. Die Spezies **m** und **e** sollen sich z. B. durch NMR-Spektroskopie unterscheiden lassen^[7]; aus dem Verhältnis $r = [\mathbf{m}]/[\mathbf{e}]$ kann man $[R]_0/[S]_0$ im Prinzip berechnen^[4], *r* kann jedoch beträchtlich durch eine *Diastereoselektivität* bei der Bildung von **m** und **e** einflußt werden. Diese Diastereoselektivität kann kinetischen oder thermodynamischen Ursprungs sein; die beiden Beiträge lassen sich experimentell nur mit großem Aufwand unterscheiden^[5].

Wenn **m** und **e** sich *reversibel* bilden, ist nur thermodynamisch verursachte Diastereoselektivität möglich; ihr Beitrag kann leicht durch Analyse des Diastereomerenverhältnisses bei der Reaktion von *racemischem* C(abcd) mit F bestimmt werden. Die thermodynamisch verursachte Diastereoselektivität ist definiert als $d = ([\mathbf{m}]/[\mathbf{e}])_{\text{Racemat}}$.

Die Bedingung der Reversibilität ist erfüllt, wenn F ein kinetisch *labiles Metall-Ion* M^{n+} ^[8] oder ein Metallkomplex mit mindestens zwei labil gebundenen Liganden ist. Metall-Ionen können als Template dienen, welche die koordinierenden Substrate zusammenhalten, und zugleich als Überträger für elektronische Effekte, wie das für diastereoselektive Wechselwirkungen notwendig ist. Wenn r NMR-spektroskopisch bestimmt werden soll, empfiehlt sich die Anwendung diamagnetischer Metall-Ionen^[9].

Die Komplexbildung ist möglicherweise nicht quantitativ, oder ein *Überschuß* von C(abcd) setzt sich mit $[\text{M}(\text{C(abcd)})]^{m+}$ zu $[\text{M}(\text{C(abcd)})]_2^{2+}$ um. Der Anteil an freiem Substrat ist durch

$$h = [\text{C(abcd)}]_{\text{frei}} / ([\mathbf{m}] + [\mathbf{e}])$$

definiert und kann z. B. spektroskopisch bestimmt werden. Es sei angemerkt, daß das Enantiomerenverhältnis im überschüssigen Substrat ($[R]/[S]$) von demjenigen im gesamten Substrat ($[R]_0/[S]_0$) abweichen kann. Dies trifft für jede nicht-racemische Mischung (mit $r \neq d$) zu, wenn $d \neq 1$.

Für ein System, in dem sich M^{n+} , C(abcd), $[\text{M}(\text{C(abcd)})]^{m+}$ und $[\text{M}(\text{C(abcd)})]_2^{2+}$ im Gleichgewicht befinden, gilt unter Anwendung der experimentellen Parameter *r*, *d* und *h*

$$\frac{[R]_0}{[S]_0} = \frac{\alpha^3(hr + h + 2r + 1) + \alpha^2(2r + 1) + \alpha(1 + hr + h) + 1}{\alpha^3 + \alpha^2(h + hr + 1) + \alpha(2r + 1) + 2r + 1 + hr + h} \quad (1)$$

α ist das Enantiomerenverhältnis im überschüssigen Substrat:

$$\alpha = [R]/[S] = (r + \sqrt{r^2 - d^2})/d$$

Aus Gleichung (1) läßt sich *ee* erhalten, wenn man den bekannten Ausdruck (2) einsetzt:

$$ee[\%] = [(R]_0/[S]_0 - 1) / ([R]_0/[S]_0 + 1) \times 100 \quad (2)$$

[*] Prof. Dr. W. Marty, Dr. M. L. Pasquier
Institut de chimie, Université de Neuchâtel
Av. de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von der Ciba-Geigy-Jubiläumstiftung unterstützt.