

tion Halogen-, S-, O-, P-, N-, Ge- oder Si-substituiert sind. Nur selten werden hingegen bei Synthesen α -Halogen-substituierte Carbanionen von Carbonylverbindungen verwendet: Lediglich bei α -Halogenestern (Darzens-Reaktion) und bei α -Halogenkarbonsäuren sind Umsetzungen über die entsprechenden Carbanionen bekannt. Aus α -Halogenketonen können normalerweise keine stabilen α -Carbanionen erhalten werden; sie reagieren z. B. unter Favorskii-Umlagerung oder Teerbildung weiter. Dennoch sind einige α -Halogenenolat-Ionen vom Typ 2 bekannt^[2-4], die meisten enthalten jedoch keine Wasserstoffatome in α' -Position. α -Fluorenolate konnten kürzlich für die gezielte hochstereoselektive Aldolkondensation genutzt werden^[5]. Aufgrund des Synthesepotentials von α -Lithioimin-Derivaten^[6] haben wir nun das chemische Verhalten α -lithiierten α -Halogenalkylenamino („ α -Halogenketimine“) 5^[7] untersucht.

Die α -Chloralkylenamine 4a,b werden von Lithium-diisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran (THF) bei 0°C in 1-2 h deprotoniert. Dabei entstehen die 3-Chlor-1-

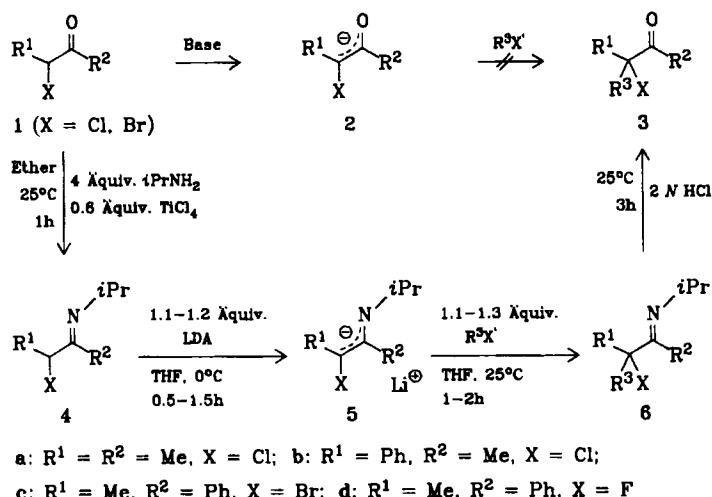
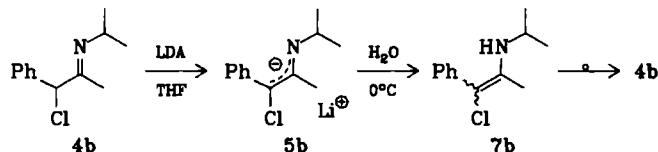


Tabelle 1. α -Alkylierung von 4 über 5 zu 6 [a].

4	R^3X'	Ausbeute [%]
a	MeI	86 [b]
a	iPrI	68 [c]
a	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	65
b	MeI	88 [d]
b	BuI	72
c	MeI	72 [e]
c	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	86
c	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	88
d	MeI	92 [f]
d	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	88 [g]

[a] 4 wird mit LDA (1.1-1.2 Äquivalente) in THF (N_2 , 0°C) metalliert: nach 0.5 bis 1.5 h werden die Carbanionen mit den Elektrophilen (1.1-1.3 Äquivalente, Raumtemperatur, 1-2 h) umgesetzt; danach wird mit Wasser hydrolysiert und mit Ether oder Dichlormethan extrahiert. Die Verbindungen 6 entstehen frei von Nebenprodukten. Sie wurden ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie IR- und massenspektroskopisch charakterisiert. – Ausgewählte spektroskopische Daten für 6 und 3: N -(2-Chlor-1,2,3-trimethyl-butyliden)isopropylamin 6a, $R^3 = \text{iPr}$: IR (NaCl): 1656 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{N})$). ^1H -NMR (CCl_4) $\delta = 0.78$ und 1.05 (2d, 6H, $J = 7 \text{ Hz}$, $\text{C}-\text{CHMe}_2$), 1.09 (d, 6H, $J = 6.5 \text{ Hz}$, $\text{N}-\text{CHMe}_2$), 1.50 (s, MeCCl), 1.95 (s, 3H, $\text{MeC}=\text{N}$), 2.35 (sept., 1H, $J = 7 \text{ Hz}$, CCH), 3.67 (sept., 1H, $J = 6.5 \text{ Hz}$, NCH). ^{13}C -NMR (CDCl_3) $\delta = 13.16$ (q, $\text{MeC}=\text{N}$), 17.82, 22.37, 23.05 und 23.27 (4q, 4Me), 36.52 (d, CHCCl), 50.7 (d, NCH), 81.77 (s, CCl), 165.31 (s, $\text{C}=\text{N}$). 3-Chlor-3,4-dimethyl-2-pentanon 3a, $R^3 = \text{iPr}$: IR (NaCl): 1720 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})$). ^1H -NMR (CCl_4) $\delta = 0.90$ und 1.02 (2d, 6H, $J = 7 \text{ Hz}$, CHMe_2), 1.43 (s, 3H, MeCCl), 2.27 (s, 3H, $\text{MeC}=\text{O}$), 2.2 (sept., 1H, $J = 7 \text{ Hz}$, überdeckt, CHMe_2). Spektroskopische Daten vgl. auch: [10] und N. De Kimpe, P. Sulmon, R. Verhé, L. De Buyck, N. Schamp, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 4320. [b] 6a, $R^3 = \text{Me}$: $K_p = 42-45^\circ\text{C}/11 \text{ Torr}$. [c] Hydrolyse von 6a, $R^3 = \text{iPr}$, im sauren Medium ergibt ausschließlich 3a, $R^3 = \text{iPr}$. [d] 6b, $R^3 = \text{Me}$: $K_p = 52-54^\circ\text{C}/0.04 \text{ Torr}$. [e] 6c, $R^3 = \text{Me}$: $K_p = 50-51^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$. [f] 6d, $R^3 = \text{Me}$: $F_p = 47^\circ\text{C}$. [g] 6d, $R^3 = (\text{CH}_2)_3\text{Cl}$.

azaallyl-Anionen 5a, b, die bei 0°C unter N_2 mindestens einen Tag stabil sind; sie reagieren mit primären und sekundären Alkyhalogeniden, die auch funktionalisiert sein können, bei Raumtemperatur ausschließlich zu C-alkylierten Produkten 6 (Nebenprodukte entstehen nicht, Tabelle 1). Auf Zusatz von Hexamethylphosphorsäuretriamid kann meist verzichtet werden. Das phenylsubstituierte Azaallyl-Anion 5b wird bei 0°C von H_2O ausschließlich zu 7b (ein Stereoisomer) N -protoniert; das Chlorenamin 7b lagert sich langsam in das α -Chloralkylenamin 4b um. Eine ähnliche Reaktionssequenz ist bei „Aldiminien“ bekannt^[7]. Die Alkylierung 4 → 6 gelingt auch bei α -Brom- und α -Fluorketiminen 4c bzw. 4d (Tabelle 1).



Die hier vorgestellte Strategie (Maskierung der α -Halogenketone 1 als α -Halogenalkylenamine 4^[10]) ermöglicht die α -Alkylierung von Halogenketonen 1 auch in Gegenwart von Wasserstoffatomen in α' -Position; der direkte Weg 1 → 2 → 3 gelingt in diesem Fall nicht. Beispielsweise wird 3-Chlor-2-butanon 1a über 4a und 5a in 3-Chlor-3,4-dimethyl-2-pentanon 3a, $R^3 = \text{iPr}$, in 65% Ausbeute umgewandelt. Diese Strategie demonstriert einmal mehr das Synthesepotential von α -Halogeniminen^[11].

Eingegangen am 29. April,
ergänzt am 18. Juni 1985 [Z 1279]

- [1] A. Krief, *Tetrahedron* **36** (1980) 2531.
- [2] H. O. House, W. F. Fischer, Jr., M. Gall, T. E. McLaughlin, N. P. Peet, *J. Org. Chem.* **36** (1972) 3429, zit. Lit.
- [3] C. Kowalski, X. Creary, A. J. Rollin, M. C. Burke, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2601.
- [4] C. J. Kowalski, M. L. O'Dowd, M. C. Burke, K. W. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5411; C. J. Kowalski, K. W. Fields, *ibid.* **104** (1982) 321.
- [5] J. T. Welch, K. W. Seper, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 5247.
- [6] J. K. Whitesell, M. A. Whitesell, *Synthesis* **1983**, 517.
- [7] α -Lithio- α -bromaldimine wurden aus α,α -Dibromaldiminen und $n\text{BuLi}$ bei -70°C oder durch Deprotonierung von α -Bromaldiminen mit LDA bei -110°C erhalten: L. Duhamel, J.-Y. Valnot, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3319. Andere α -Lithio- α -halogenimino-Verbindungen lassen sich aus cyclischen α -Halogenimidaten herstellen [8, 9].
- [8] G. R. Malone, A. I. Meyers, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 618.
- [9] R. Liddell, C. Whitley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1535.
- [10] Allgemeine Synthese von α -Halogeniminen aus α -Halogenketonen: N. De Kimpe, R. Verhé, L. De Buyck, L. Moëns, N. Schamp, *Synthesis* **1982**, 43.
- [11] Übersicht über α -Halogenimine: N. De Kimpe, R. Verhé, L. De Buyck, N. Schamp, *Org. Prep. Proced. Int.* **12** (1980) 49; N. De Kimpe, R. Verhé in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D*, Wiley, New York 1983, S. 549.

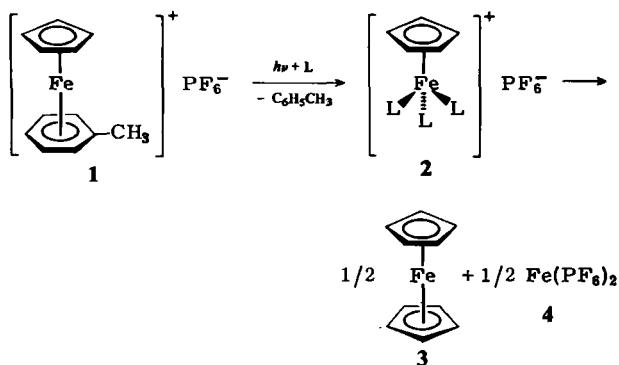
Reaktionen in der Ligandensphäre von Eisen(II): Synthese von Kronenethern

Von Kurt Meier* und Greti Rihs

Kationische Areneisen-Komplexe sind thermisch und chemisch sehr stabil, können jedoch nach Lichtanregung mit hoher Quantenausbeute Ligandenaustauschreaktionen

[*] Dr. K. Meier
Zentrale Forschungslaboratorien der Ciba-Geigy AG
CH-4002 Basel (Schweiz)
G. Rihs
Zentrale Funktion Forschung, Abteilung Physik, Ciba-Geigy AG
CH-4002 Basel (Schweiz)

eingehen^[1-3]. So entstehen bei der Bestrahlung des Toluol-Komplexes **1** in nichtprotischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Liganden L=CO, RNC die isolierbaren Komplexe **2**^[2]; in Abwesenheit von geeigneten Liganden entsteht je ein halbes Äquivalent Ferrocen **3** und Eisen(II)-hexafluorophosphat **4**^[1].



Die durch Bestrahlung erzeugten Lewis-Säuren eignen sich zur Polymerisation bi- oder mehrfunktioneller Epoxide zu unlöslichen Polyethern^[4,5]. Diese Photoinitiatoreigenschaften der Areneisen-Komplexe finden in der Resist- und Oberflächenschutztechnologie technische Anwendungen.

Wird Komplex **1** in Dichlormethan in Gegenwart eines 10fachen Überschusses von Ethylenoxid belichtet, werden wiederum ein halbes Äquivalent Ferrocen **3** sowie ein kristallines weißes Produkt gebildet, das nach einmaliger Umkristallisation feine Nadeln des [12]Krone-4-Komplexes **5** liefert^[6]. Zugabe von 2,2'-Bipyridin (bpy) zur Lösung des umkristallisierten Komplexes **5** ergibt $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ und zwei Äquivalente [12]Krone-4. Die Einkristall-Röntgen-Analyse von **5** (Abb. 1) zeigt eine sandwichartige An-

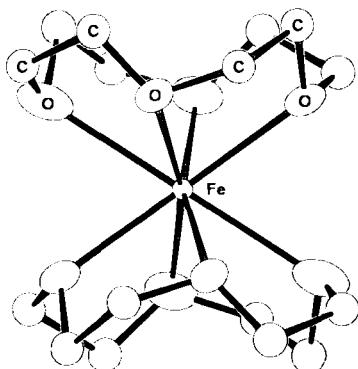
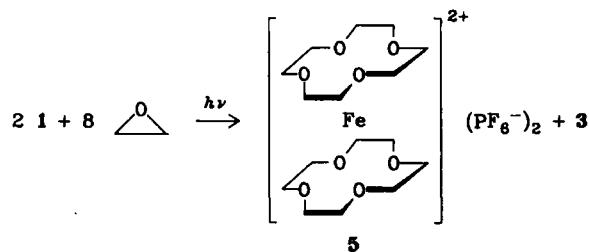


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur des Kations von **5**. Aba2, $a = 17.819$, $b = 20.663$, $c = 8.882 \text{ \AA}$, $Z = 4$; $R = 0.112$ für 1910 als beobachtet angenommene Reflexe ($I > 2\sigma(I)$). Das Kation hat C_2 -Symmetrie. Die mittlere Fe-O-Bindungslänge beträgt 2.40 Å. Der relativ schlechte R -Faktor ist auf eine Unordnung der $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Brücken zurückzuführen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England) unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

ordnung der Kronenetherliganden um das Zentralatom Eisen. Die Koordinationsgeometrie am Eisen entspricht der eines um 19° verzerrten Würfels, bei dem die acht ligierenden Sauerstoffatome die Eckpositionen einnehmen. Eine Verdrehung der Würfelflächen um ca. 30° findet man für den aus Ethylenoxid mit AgAsF_6 in SO_2 gebildeten $[\text{Ag}([12]\text{Krone-4})_2]\text{AsF}_6$ -Komplex^[7], während die analogen Mangan-^[8] und Natrium-Komplexe^[9] die Koordinations-

geometrie des regulär-quadratischen Antiprismas aufweisen.



Wird 2,2'-Bipyridin zur Lösung von nicht umkristallisiertem **5** gegeben, können 85% [12]Krone-4 und 15% [15]Krone-5 nachgewiesen werden. Wird η^5 -Cyclopentadienyl- η^6 -toluol-eisen(II)-tetrafluoroborat als Edukt eingesetzt, so werden die 12- bzw. 15gliedrigen Kronenether im Verhältnis 10:1, im Falle des analogen Hexafluoroantimonat-Komplexes im Verhältnis 3:2 gebildet. Die bestrahlte Lösung enthält neben Ferrocen und unumgesetztem Ethylenoxid Spuren von 1,4-Dioxan.

Ein eingegangen am 7. Juni,
ergänzt am 10. Juli 1985 [Z 1335]

- [1] A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, L. S. Shilovtseva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 190 (1970) 857.
- [2] T. P. Gill, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3007.
- [3] T. P. Gill, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1986.
- [4] K. Meier, N. Bühler, H. Zweifel, G. Berner, F. Lohse, *Eur. Pat.-Anm.* 0094914 (1984) (Ciba-Geigy AG).
- [5] K. Meier, H. Zweifel, *SME Technical Paper* (Radiation Curing Conference, Basel 1985).
- [6] Arbeitsvorschrift: 7.16 g (20 mmol) η^5 -Cyclopentadienyl- η^6 -toluoleisen(II)-hexafluorophosphat **1** und 8.8 g (200 mmol) Ethylenoxid werden in 300 mL Dichlormethan unter Argon in einem Photoreaktor durch ein Tauchrohr aus Pyrex mit einer 125 W-Quecksilberhochdrucklampe 1 h bestrahlt. Die dabei erhaltenen Mischung wird 16 h weitergerührt und anschließend mit 400 mL Hexan versetzt. Das gebildete Kristallisat wird abgetrennt und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet (6.8 g). Umkristallisation aus $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ liefert 3.05 g (4.4 mmol) **5**; $\text{Fp} > 250^\circ\text{C}$ (Zers.).
- [7] P. G. Jones, T. Gries, H. Grützmacher, H. W. Roesky, J. Schimkowiak, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 96 (1984) 357; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 376. Die Bildung von Kronenethern aus Ethylenoxid in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimetall-Ionen und Lewis-Säuren wurde ebenfalls beschrieben: J. Dale, K. Daasvatn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 295.
- [8] B. B. Hughes, R. C. Haltiwanger, C. G. Pierpont, M. Hampton, G. L. Blackmer, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1801.
- [9] F. P. Remoortere, F. P. Boer, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2071.

Photoreaktionen von *N*-(1-Pyridinio)amidaten in Monoschichten und Liposomen

Von Michael Haubs und Helmut Ringsdorf*

Die Veränderung von Membraneigenschaften über anregbare Ordnungszustände ist ein essentielles Merkmal von Zellmembranen und wird häufig durch Photoreaktionen ausgelöst^[1]. Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Biomembranmodelle^[2] wird hier über die photochemische Modifizierung von Liposomenoberflächen und Monoschichten berichtet, wobei wir die synthetischen Amphiophile **1-8** mit dem mesoionischen Chromophor $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{CO}-$ als hydrophiler Kopfgruppe verwendeten (siehe Tabelle 1). Aus *N*-(1-Pyridinio)amidaten

[*] Prof. Dr. H. Ringsdorf, Dipl.-Chem. M. Haubs
Institut für Organische Chemie der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz