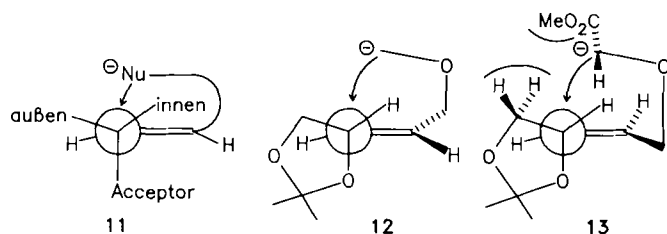


sto besser ist die HOMO/LUMO-Wechselwirkung im Übergangszustand und desto rascher die [2,3]-sigmatrope Umlagerung. Da ein σ^*_{C-O} -Orbital energetisch niedriger ist als ein σ^*_{C-C} -Orbital, senkt jenes die π^*_{C-C} -Energie wirksamer als dieses. Im bevorzugten Übergangszustand **11** der Wittig-Umlagerung steht die C–O-Bindung des Allylsubstituenten senkrecht zur Doppelbindungsebene; der größere verbleibende Allylsubstituent befindet sich aus sterischen Gründen „außen“.

Wir schlagen deshalb **12** und **13** als Übergangszustände der Wittig-Umlagerungen **3**→**4** bzw. **7**→**8** vor. Darin weisen der sperrige Heterocyclen nach „außen“ und das H-Atom nach „innen“^[9].



Cha et al. untersuchten die den hier beschriebenen Wittig-Umlagerungen verwandten Claisen-Ireland-Umlagerungen, fanden jedoch geringere asymmetrische Induktionen durch das chirale Dioxolan^[10]. Die Ursache hierfür könnte sein, daß bei der Umlagerung des neutralen Ketenacetals im Übergangszustand weniger Ladung durch das σ^*_{C-O} -Orbital stabilisiert werden muß als bei der Umlagerung der Carbanionen.

Mit den Reaktionen **3**→**4** und **7**→**8** fanden wir eine neuartige Stereokontrolle bei der Wittig-Umlagerung, die sich mit einem dem Felkin-Anh-Modell analogen Übergangszustand **11** verstehen läßt. **4** und **8** interessieren als Edukte für die Synthese von Amphotericin B.

Eingegangen am 15. Juli,
endgültige Fassung am 26. November 1987 [Z 2357]

- [1] Übersicht: T. Nakai, K. Mikami, *Chem. Rev.* **86** (1986) 885.
[2] a) M. Uchikawa, T. Hanamoto, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 4577; b) M. Uchikawa, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *ibid.* **27** (1986) 4581.
[3] Methode: W. C. Still, A. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1927. Der Stannylether **3** ($[\alpha]_D^{20}$ ($c = 1.63$, $CHCl_3$) + 11.2) wurde in 60% Ausbeute aus (4*S*)-*trans*-3-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)prop-2-en-1-ol ($[\alpha]_D^{20}$ ($c = 6.37$, CH_2Cl_2) + 23.7; Lit. [5]: $[\alpha]_D$ ($c = 0.21$, $CHCl_3$) + 26.7; N. Minami, S. S. Ko, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1109; $[\alpha]_D$ ($c = 3.63$, $CHCl_3$) + 33.9) durch Behandlung mit KH/Bu_3SnCH_3 hergestellt.
[4] **4**: $[\alpha]_D^{20}$ ($c = 1.26$, $CHCl_3$) + 13.9. 300MHz- 1H -NMR ($CHCl_3$): $\delta = 1.30$ und 1.36 (2s; 2'- $(CH_3)_2$), 1.89 (dd, $J = 7.0$, $J' = 5.0$; OH), 2.39 (mc; 2-H), 3.59–3.70 (m; 1-H₂ und 5'-H¹), 3.97 (dd, $J_{gem} = 8.2$, $J_{5-H^1:4'} = 6.4$; 5'-H¹), 4.22 (ddd, $J_{4'-H^1:4'} = J_{4'-H^1:5'} = 6.9$, $J_{4'-H^1:3'} = 4.6$; 4'-H), 5.15 (ddd, $J_{trans} = 17.3$, $J_{gem} = 1.7$, $J_{2'} = 0.8$; Z-4-H), 5.22 (dd, $J_{cis} = 10.4$, $J_{gem} = 1.7$; E-4-H), 5.75 (ddd, $J_{trans} = 17.3$, $J_{cis} = 10.4$, $J_{3'} = 8.7$; 3-H).
[5] Das *cis*-Lacton **6** und sein *trans*-Isomer wurden beschrieben: T. Suzuki, E. Sato, S. Kamada, H. Tada, K. Unno, T. Kametani, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1986**, 387; T. Kametani, T. Suzuki, M. Nishimura, E. Sato, K. Unno, *Heterocycles* **19** (1982) 205. Den Konfigurationsbeweis der Autoren halten wir nicht für zwingend.
[6] Der Ester **7** ($[\alpha]_D^{20}$ ($c = 4.02$, CH_2Cl_2) + 1.2) wurde in 89% Ausbeute aus (4*S*)-*cis*-3-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)prop-2-en-1-ol ($[\alpha]_D^{20}$ ($c = 2.42$, CH_2Cl_2) + 13.5; Lit. [5]: $[\alpha]_D$ ($c = 0.34$, $CHCl_3$) + 17.1; N. Minami, S. S. Ko, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1109; $[\alpha]_D$ ($c = 4.52$, $CHCl_3$) + 14.0) durch die Sequenz 1. Dimethyl-Na; $ClCH_2CO_2Na$, 2. CH_2N_2 gewonnen.
[7] **8**: $[\alpha]_D^{20}$ ($c = 5.36$, CH_2Cl_2) – 25.7. 300MHz- 1H -NMR ($CHCl_3$): $\delta = 1.37$ und 1.42 (2s; 2'- $(CH_3)_2$), 2.65 (ddd, $J_{1,4} = 9.4$, $J' = 6.2$, $J'' = 2.6$; 3-H), 3.12 (d, $J = 4.6$; OH), 3.78 (s; OCH₃), 3.85 (dd, $J_{gem} = 8.1$, $J_{5-H^1:4'} = 7.1$; 5'-H¹), 4.10 (dd, $J_{gem} = 8.2$, $J_{5-H^1:4'} = 6.2$; 5'-H¹), 4.33–4.39 (m; 2-H, 4'-H), 5.15 (ddd, $J_{trans} = 17.2$, $J_{gem} = 1.7$, $J_{5-H^1:3'} = 0.7$; Z-5-H), 5.25 (dd, $J_{cis} = 10.4$, $J_{gem} = 1.8$; E-5-H), 5.87 (ddd, $J_{trans} = 17.2$, $J_{cis} = 10.3$, $J_{4,3} = 9.5$; 4-H).

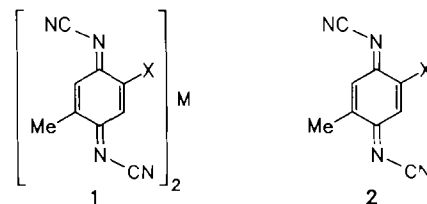
- [8] K. N. Houk, M. N. Paddon-Row, N. G. Rondan, Y.-D. Wu, F. K. Brown, D. C. Spellmeyer, J. T. Metz, Y. Li, R. L. Loncharich, *Science* **231** (1986) 1108.
[9] Die Konfiguration an C-2 von **8** resultiert dadurch, daß die Esterfunktion dem Dioxolanring im Übergangszustand **13** ausweicht und ausschließlich die gezeigte *exo*-Stellung (vgl. aber [1]) einnimmt. – Ersetzt man in **13** den Dioxolanring durch die kleinere Methylgruppe, wodurch man den Übergangszustand der Wittig-Umlagerung des (*cis*-Crotyloxy)essigester-Anions erhält, so wird die Esterfunktion nicht vollständig in die *exo*-Position gedrängt; demgemäß zeigt der dort resultierende Hydroxyester im Gegensatz zu **8** nur eine 2:1-Präferenz für die *syn*-Anordnung von Hydroxygruppe und Vinylrest [2b].
[10] J. K. Cha, S. C. Lewis, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 5263.

Das Kupfersalz von 2-Iod-5-methyl-*N,N'*-dicyanchinondiimin – ein Radikalanionensalz mit metallischer Leitfähigkeit bis zu tiefsten Temperaturen**

Von Peter Erk, Siegfried Hünig*, Jost Ulrich von Schütz,
Hans-Peter Werner und Hans Christoph Wolf
Professor Helmut Dörfel zum 60. Geburtstag gewidmet

„Organische Metalle“, deren elektrische Leitfähigkeit bis zu tiefsten Temperaturen kontinuierlich ansteigt, finden besonderes Interesse, da dann spezielle Eigenschaften, z. B. Supraleitung, zu erwarten sind. Supraleitung wurde bisher an mehreren Salzen mit organischen Radikalkationen gefunden^[1]. Als erste Verbindung mit organischem Radikalanion, deren Einkristalleitfähigkeit bis 0.45 K auf ca. 500 000 S cm⁻¹ ansteigt, haben wir kürzlich das Salz **1a** beschrieben^[2]. Es leitet sich von der neuen Acceptor-Klasse der *N,N'*-Dicyanchinondiimine (DCNQI) ab^[3], deren 2,5-disubstituierte Derivate bevorzugt Radikalanionensalze bilden, die dichtgepackt in getrennten Stapeln der Stöchiometrie (DCNQI)₂M kristallisieren^[4].

Wir haben nun geprüft, ob diese speziellen Eigenschaften auch bei anderen 2,5-disubstituierten DCNQI-Salzen auftreten.



- 1a**, X = Me, M = Cu
1b, X = I, M = Cu
1c, X = Cl, M = Cu
2a, X = Me
2b, X = I

1. Radikalanionen-Salze vom Typ **1**^[5] mit X = Me, Cl, Br und M = Cu^[6] (außer **1a**), Ag und Alkalimetallen^[7] zeigen zwischen 300 und 100 K praktisch konstante Leitfähigkeit von $\sigma = 700$ –1000 S cm⁻¹ (Cu-Salze) und $\sigma = 100$ –300 S cm⁻¹ (Ag- und Alkalimetallsalze). Unterhalb eines Phasenübergangs (Peierls-Verzerrung) gehen diese Salze in einen halbleitenden Zustand über. Neben ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit weisen sie alle sehr ähnliche ma-

* Prof. Dr. S. Hünig, Dipl.-Chem. P. Erk
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg
Dr. J. U. von Schütz, Dipl.-Phys. H.-P. Werner,
H. C. Wolf (physikalische Messungen)
Physikalisches Institut der Universität (Teil 3)
Pfaffenwaldring 57, D-7000 Stuttgart 80

** Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert.

gnetische Eigenschaften auf^[9]. Ähnliche Leitfähigkeiten wurden inzwischen auch von anderer Seite für die Salze **1**, $X = \text{Me}$, $M = \text{Cu}$ (**1a**), Ag , Li , Na , K und **1**, $X = \text{Cl}$, $M = \text{Cu}$ (**1c**), Li , NH_4 ^[9], mitgeteilt.

2. Überraschenderweise zeigt im Gegensatz dazu das Derivat **1b** bis zu tiefsten Temperaturen (1.2 K) einen kontinuierlichen Anstieg der Leitfähigkeit (Abb. 1).

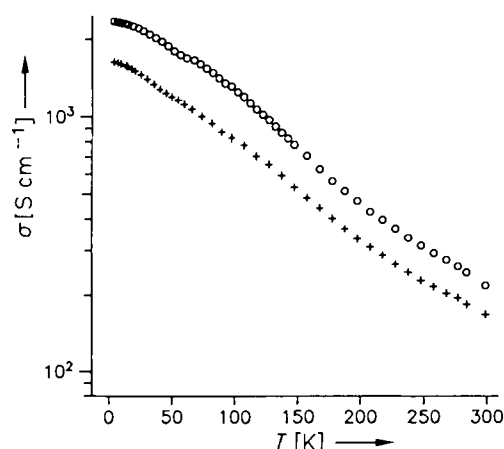


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Einkristallen des Radikalanionensalzes **1b**. O, + siehe Text.

Das Salz **1b** wurde analog zu **1a**^[2] synthetisiert. Beim Vereinigen von Lösungen von **2b**^[10] und CuI in Acetonitril fällt **1b** in Form mikrokristalliner Nadelchen aus mit einer Pulverleitfähigkeit^[11] von 0.2 S cm^{-1} .

Große Einkristalle des Salzes **1b** lassen sich durch Elektrolyse von **2b** und Kupfer(II)-bromid in Acetonitril ziehen (vgl. ^[12]). Nach einer neuen Methode, die zahlreiche DCNQI-Kupfersalze bequem zugänglich macht, entstehen Einkristalle von **1b** auch durch Eintauchen eines blanken Kupferdrahts in eine Lösung von **2b** und Kupfer(II)-bromid in Acetonitril^[12].

Die auf diese Weise gewonnenen, bis zu 2 cm langen Einkristalle von **1b** sind im Kristallhabitus von denen von **1a** nicht zu unterscheiden. Nach dem Röntgenpulverdiagramm ist **1b** isomorph zu den bislang synthetisierten Kupfersalzen der Reihe **1**, $X = \text{CH}_3$ (**1a**), Cl , Br ^[13] und kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1$ (oder $I4_1/a$) mit den Gitterkonstanten $a = 21.687 (\pm 0.003)$ und $c = 3.867 (\pm 0.003)$ ^[14]. Dieser Befund überrascht, da Iod mit einem van-der-Waals-Radius von 215 pm deutlich größer ist als die anderen Substituenten dieser Reihe (CH_3 200, Br 195, Cl 180 pm)^[15]. Im Kristall von **1a** sind jeweils vier Moleküle **2a** an ein Kupferatom koordiniert, und die Abstände der Methylgruppen liegen mit 392 pm bereits unter der Summe der van-der-Waals-Radien. Im Falle des iodsubstituierten Derivates **1b** dürfte der Kontakt der Substituenten ebenfalls deutlich innerhalb der van-der-Waals-Sphäre liegen.

Nach Abbildung 1 beträgt die Steigung der Leitfähigkeitskurve zwischen 300 und ca. 150 K $\sigma(T) \approx T^{-\alpha}$ ($\alpha \approx 2$); bei tieferen Temperaturen wird die Steigung kleiner. Eine Konvergenz der Leitfähigkeit zeichnet sich nicht ab. Die unterschiedlichen Absolutwerte für die beiden Meßreihen (O, +) sind auf Fehler bei der Bestimmung der Probendimension zurückzuführen.

Bei Elektronenspinresonanzexperimenten konnte weder im X-Band (9.6 GHz) noch im Q-Band (35 GHz) ein ESR-Signal nachgewiesen werden. Dies deckt sich mit den Erfahrungen an **1a**, bei dem das Ausbleiben eines ESR-Signals mit einer durch Spin-Bahn-Kopplung extrem ver-

breiterten Linie erklärt wird und auf die Mehrdimensionalität durch gemischtvalente Zustände des Kupfers hindeutet^[12,6-9].

Im Falle von **1c** wurde am Phasenübergang bei 210 K eine diskontinuierliche Kontraktion des Gitters in Stapelrichtung nachgewiesen^[9]. Bei **1a** scheint die Größe der Substituenten eine solche Kontraktion zu verhindern, ohne die Überlappung der π -Systeme nennenswert zu stören. Eine ähnliche Wirkung zeigen die Methylsubstituenten in den supraleitenden Radikalkationensalzen von Tetramethyltetraselenafulvalen^[16].

Wir vermuten, daß der „übergroße“ van-der-Waals-Radius des Iodsubstituenten in **1b** den Kristall stark verspannt und eine Peierls-Verzerrung unterdrückt. Zugleich bedingt die Größe des Iods eine schlechtere Überlappung der π -Systeme und damit die geringere Absolutleitfähigkeit bei 300 K. Dieser Effekt läßt sich aber auch auf eine geringere Querleitung über die CN-Cu-NC -Brücken zurückführen, da sich in diesem Falle Defekte im Anionenstapel stärker auswirken.

Die geringe Zunahme der Leitfähigkeit im Tieftemperaturbereich deutet darauf hin, daß die Elektron-Phonon-Wechselwirkung erheblich vergrößert sein dürfte^[17]. Damit ist **1b** ein potentieller Anwärter auf Supraleitung bei noch tieferen Temperaturen, gegebenenfalls unter Anwendung von Druck. Weniger wahrscheinlich ist die Möglichkeit einer dafür erforderlichen Cooper-Paar-Bildung bei **1a**, dessen starker Leitfähigkeitsanstieg bei tiefen Temperaturen ein Indiz für schwache Elektron-Phonon-Kopplung ist.

Eingegangen am 2. Oktober 1987 [Z. 2454]

- [1] a) D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett. (Orsay, Fr.)* 41 (1980) 41; b) E. B. Yagubshii, I. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, P. A. Konovich, M. V. Kartsonnik, A. V. Zvarykina, L. I. Buravov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz. Pis'ma Red.* 39 (1984) 12; J. M. Williams, T. J. Enge, H. H. Wang, M. A. Beno, P. T. Coppes, K. D. Carlson, G. W. Wabtree, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2558; E. Amberger, H. Fuchs, K. Polborn, *Angew. Chem.* 97 (1985) 968; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 968; F. Creuzet, D. Jerome, D. Schweitzer, H.-J. Keller, *Europhys. Lett.* 1 (1986) 461.
- [2] A. Aumüller, P. Erk, G. Klebe, S. Hünig, J. U. von Schütz, H.-P. Werner, *Angew. Chem.* 98 (1986) 759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 740.
- [3] A. Aumüller, S. Hünig, *Angew. Chem.* 96 (1984) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 447; *Liebigs Ann. Chem.* 1986, 142, 165.
- [4] Unveröffentlichte Versuche mit P. Erk und Dr. G. Klebe.
- [5] Patentrechtlicher Schutz dieser Salze: siehe u. a. S. Hünig, A. Aumüller, P. Erk, DOS 3 522 232 (21. Juni 1985), BASF AG; S. Hünig, A. Aumüller, P. Erk, Dtsch. Pat.-Anm. P 3 718 365.6 (2. Juni 1987), BASF AG.
- [6] **1**, $X = \text{Cl}$, $M = \text{Cu}$ (**1c**), Ag : J. U. von Schütz, H. P. Werner, H. C. Wolf, A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig in B. Maraviglia (Hrsg.): *Magn. Reson. Relat. Phenom. Proc. Congr. Ampere 23th* (1986) 158.
- [7] **1**, $X = \text{Me}$, $M = \text{Cu}$ (**1a**), Ag , Li : J. U. von Schütz, M. Bair, H. P. Werner, H. C. Wolf, A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig in P. Delhaes, M. Drillon (Hrsg.): *NATO Advanced Research Workshop, Menorca, 3. Mai 1987; NATO ASI Series Vol. Organic and Inorganic Low Dimensional Crystalline Materials*, Plenum, New York 1987.
- [8] J. U. von Schütz, H.-P. Werner, H. C. Wolf, A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, *Mater. Sci.* 13 (1987) 255.
- [9] R. Kato, H. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, *Chem. Lett.* 1987, 1579; A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, *Solid State Commun.* 64 (1987) 45.
- [10] P. Erk, S. Hünig, H. Meixner, J.-U. von Schütz, H. P. Werner, *Liebigs Ann. Chem.* 1987, 997.
- [11] Meßmethode vgl. [10].
- [12] P. Erk, S. Hünig, H. Meixner, J. U. von Schütz, H. P. Werner, H. C. Wolf, *Liebigs Ann. Chem.* 1988, im Druck.
- [13] A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, J. U. von Schütz, H. P. Werner, H. C. Wolf, unveröffentlicht.
- [14] Wir danken Prof. Dr. E. Tillmanns für die Pulverdiagramme.
- [15] *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 1984, 64. Aufl., Chemical Rubber Co., Cleveland, OH 1983–1984, Seite D-191.
- [16] K. Bechgaard, K. Carneiro, M. Olsen, F. B. Rasmussen, C. S. Jacobsen, *Phys. Rev. Lett.* 46 (1980) 852.
- [17] A. Nowack, M. Weger, D. Schweitzer, H. J. Keller, *Solid State Commun.* 60 (1986) 199.