

rung zum Metallzentrum<sup>[17]</sup>. Die Ursache für diese abrupte Änderung der Reaktionstrajektorie ist derzeit nicht klar; möglicherweise führt die sterische Überladung zu einer Änderung der geometrischen Details am Fe<sup>+</sup>-Zentrum (beispielsweise Aufweitung des O-Fe-O-Winkels).

Es sollte erwähnt werden, daß die Fe<sup>+</sup>-vermittelten Hydrid/Methanid-Wanderungen des MPVO-Typs nicht auf Aceton als Acceptor beschränkt sind. Erste Untersuchungen ergeben, daß sich auch Acetaldehyd, 3-Pentanon und 4-Heptanon reduzieren lassen<sup>[18]</sup>, und die in Tabelle 1 wiedergege-

Tabelle 1. Reaktionsprodukte der einfachen, der reziproken und der konsekutiven Wanderung von X<sup>+</sup> (X = H, D, CH<sub>3</sub>) im System FeOCHDCH<sub>3</sub><sup>+</sup>/CH<sub>3</sub>CHO.

Ausbeute an Produkt-Ionen [%] [a]					
t [s]	FeOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	FeOCHDCH <sub>3</sub> <sup>+</sup> [b]	FeOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	FeOCD(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	FeOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>
0	—	100	—	—	—
10	14	100	39	11	2
30	11	31	100	23	28

[a] Die „Ausbeuten“ sind bezogen auf das intensivste Signal = 100%. [b] Im vorliegenden Experiment ist das durch D-Transfer erzeugte Ion identisch mit dem Vorläufer FeOCHDCH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Als Folge hiervon läßt sich kein H/D-Isotopeneffekt angeben.

benen Daten für das System FeOCHDCH<sub>3</sub><sup>+</sup>/CH<sub>3</sub>CHO belegen, daß drei Reaktionsarten ablaufen: 1) Einfacher Transfer von H<sup>+</sup>, D<sup>+</sup> oder CH<sub>3</sub><sup>+</sup> gekoppelt mit dem Verlust von CH<sub>3</sub>CDO, CH<sub>3</sub>CHO bzw. CHDO; 2) reziproke Wanderung von H<sup>+</sup>/CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, gefolgt von CH<sub>2</sub>O-Abspaltung aus dem ursprünglichen CH<sub>3</sub>CHO-Teil, und 3) die Entstehung von Tertiärprodukten des Typs FeOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>. Die beiden letzten Reaktionen gewinnen, was nicht überraschend ist, mit zunehmender Reaktionszeit an Bedeutung (Tabelle 1).

Eingegangen am 6. März 1990 [Z 3861]

CAS-Registry-Nummern:

1 (H statt D), 128054-63-7; 2a, 128054-65-9; 3, 128054-66-0; 3 (Et statt tBu), 128054-64-8; Acetaldehyd, 75-07-0; 3-Pentanon, 96-22-0; 4-Heptanon, 123-19-3; Aceton, 67-64-1; Methanid, 15194-58-8; Deuterium, 7782-39-0.

- [1] H. Meerwein, R. Schmidt, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **444** (1925) 221; W. Ponndorf, *Z. Angew. Chem.* **39** (1926) 138; A. Verley, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **37** (1925) 537; R. V. Oppenauer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **56** (1937) 137; Übersichten: A. L. Wilds, *Org. React.* **2** (1944) 178; C. Djerassi, *ibid.* **6** (1951) 207.
- [2] R. B. Woodward, N. L. Wender, F. J. Brutschy, *J. Am. Chem. Soc.* **67** (1945) 1425; W. N. Moulton, R. E. van Atta, R. R. Ruch, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 290; V. J. Shiner, Jr., D. Whittaker, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2337; B. J. Yager, C. K. Hancock, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 1174; E. W. Warnhoff, P. Reynolds-Warnhoff, M. Y. H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5956.
- [3] E. C. Ashby, A. B. Goel, J. N. Argyropoulos, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 2273.
- [4] Übersicht: D. C. Bradley, R. C. Mehrota, D. P. Gaur: *Metal Alkoxides*, Academic Press, London 1978, S. 250.

- [5] R. B. Cody, R. C. Burnier, C. J. Cassady, B. S. Freiser, *Anal. Chem.* **54** (1982) 2225; S. W. Buckner, B. S. Freiser, *Polyhedron* **7** (1988) 1583; B. S. Freiser, *Chemtracts – Anal. Phys. Chem.* **1** (1989) 65.
- [6] P. Kofel, M. Allemann, H. Kellerhans, K. P. Wanczek, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **65** (1985) 97.
- [7] Für eine Beschreibung der Maschine siehe: K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **93** (1989) 243; K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 621.
- [8] B. S. Freiser, *Talanta* **32** (1985) 697; *Anal. Chim. Acta* **178** (1985) 137.
- [9] R. A. Forbes, F. H. Laukien, J. Wronka, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **83** (1988) 23.
- [10] T. J. Carlin, B. S. Freiser, *Anal. Chem.* **55** (1983) 571.
- [11] C. J. Cassady, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1566; L. F. Halle, F. S. Klein, J. L. Beauchamp, *ibid.* **106** (1984) 2543.
- [12] Argon erfüllt zwei Funktionen, indem es 1) zur Stoßstabilisierung beiträgt und angeregte Zustände vernichtet und 2) als Stoßgas für stoßinduzierte Zerfälle dient (CID). Letztere werden zur strukturellen Charakterisierung der in den Ion/Molekülreaktionen entstandenen Produkte benutzt.
- [13] Dies kann beispielsweise durch Verminderung des Partialdruckes von CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> demonstriert werden.
- [14] Einem kürzlich erschienenen Standardwerk der Tandemmassenspektrometrie zufolge sollte die praktische Grenze bei (MS)<sup>4</sup> liegen, und nur in äußerst günstigen Fällen sollte (MS)<sup>6</sup> möglich sein: K. L. Busch, G. L. Glush, S. A. McLuckey: *Mass Spectrometry/Mass Spectrometry. Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry*, VCH Publishers, New York 1988, S. 47. Einen „Weltrekord“ beschrieben kürzlich Cooks et al., denen es gelang, in einer modifizierten Paulschen Ionenfalle ein (MS)<sup>12</sup>-Experiment zu realisieren: J. N. Louris, J. S. Broadbelt-Lustig, R. G. Cooks, G. L. Glush, G. J. van Berkel, S. A. McLuckey, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **96** (1990) 117.
- [15] Für das System Fe<sup>+</sup>/CH<sub>3</sub>ONO/(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO ist es uns gelungen, den Begegnungskomplex mit m/z 151 in einem CID(Ar)-Experiment strukturell zu charakterisieren. Die beobachteten Fragmente [Intensitäten in % bezogen auf m/z 151 = 100%: HFeO(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> (Verlust von CH<sub>2</sub>O; 44%), CH<sub>3</sub>OFe<sup>+</sup> (Abspaltung von (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO; 34%), FeCD<sub>3</sub><sup>+</sup> (5%), FeH<sup>+</sup> (Verlust von CH<sub>2</sub>O/(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO; 14%) und Fe<sup>+</sup> (Eliminierung von CH<sub>3</sub>O/(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO; 10%)] sind mit einer Konnektivität CH<sub>3</sub>O-Fe-OC(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> vereinbar.
- [16] Im CID-Spektrum von FeOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> finden wir Verlust von CH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>.
- [17] Detaillierte Diskussion von wirklichen und vermeintlichen β-Alkylwanderungen zu Übergangsmetall-Ionen: S. Karraß, H. Schwarz, *Organometallics*, im Druck.
- [18] D. Schröder, H. Schwarz, unveröffentlicht.

## Topologisch interessante Käfige für negative Ionen mit extrem hoher „Koordinationszahl“: Eine ungewöhnliche Eigenschaft von V-O-Clustern \*\*

Von Achim Müller\*, Michael Penk, Ralf Rohlfing, Erich Krickemeyer und Joachim Döring

Professor Edwin Hengge zum 60. Geburtstag gewidmet

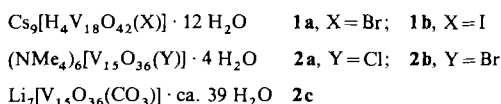
Während Einschlüsse von Molekülen in oxidische Festkörper, z. B. Zeolithe, seit längerer Zeit bekannt und von allgemeiner Bedeutung sind, konnte erst kürzlich die erste Einschlußverbindung löslicher Oxide in Form von [V<sub>12</sub>O<sub>32</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>4+</sup> erhalten werden<sup>[1a]</sup>. Auch über andere diskrete anorganische Wirt-Gast-Systeme ist kaum etwas bekannt. Gemischtvalente V<sup>IV</sup>/V<sup>V</sup>- und V<sup>IV</sup>-O-Cluster sind bezüglich ihrer Strukturvielfalt und ihrer Elektronenstruktur nach unseren Untersuchungen bemerkenswert, da einerseits V<sup>IV</sup>- und V<sup>V</sup>-Zentren in nahezu beliebigem Verhältnis zueinander vorliegen und andererseits die Koordinationsverhältnisse des Vanadiums stark variieren können<sup>[1]</sup>, wobei durch Verknüpfung von VO<sub>5</sub>-Pyramiden die Bildung von „Hohl-

[\*] Prof. Dr. A. Müller, Dipl.-Chem. M. Penk, Dipl.-Chem. R. Rohlfing, E. Krickemeyer, Dipl.-Chem. J. Döring  
 Fakultät für Chemie der Universität  
 Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

[\*\*] Wir danken Herrn Professor K. Wieghardt, Bochum, für die Durchführung von magnetischen Messungen.

kugeln“ mit ungewöhnlichen „Cryptanden-Eigenschaften“ und interessanter Topologie möglich ist.

Die kugelförmigen Clusterschalen  $\{V_{18}O_{42}\}$  **1** und  $\{V_{15}O_{36}\}$  **2**, die hier wegen ihrer topologischen Eigenschaften herausgehoben diskutiert werden sollen, haben in den Verbindungen **1a**, **b** und **2a**, **b** (**2c** ist zur Diskussion der Bindungsverhältnisse mit aufgenommen) die bemerkens-



werte und bisher nahezu unbekannte Eigenschaft, *negativ* geladene Ionen und selbst *solche mit signifikant unterschiedlichen Radien* einschließen zu können.

Die Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalyse (einschließlich manganometrischer Titration von  $\text{V}^{\text{IV}}$ ), magnetische Messungen, IR-Spektroskopie, Thermogravimetrie (zur Bestimmung des Kristallwassergehaltes) und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[2]</sup>. **1** liegt auch in den entsprechenden kristallwasserhaltigen Kaliumsalzen (z. B. in  $\text{K}_9[\text{H}_4\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{Cl})] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ ) mit eingeschlossenen  $\text{Cl}^-$  (**1c**),  $\text{Br}^-$  (**1d**) und  $\text{I}^-$ -Ionen (**1e**) vor; die vollständige röntgenographische Charakterisierung ist allerdings schwieriger als die der deutlich instabileren Cäsiumverbindungen<sup>[3]</sup>.

In den Einschlußverbindungen **1a**, **b** beträgt der Abstand vom Zentrum der Cluster zu den O-Atomen der Peripherie 367.5 und zu den V-Atomen 375.0 pm (Mittelwerte; vgl. Abb. 1). Eine „dichte Packung“ von O-Atomen und Haloge-

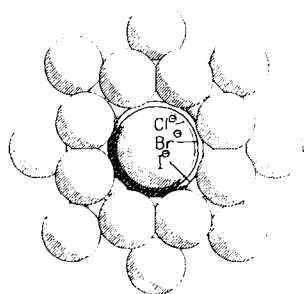


Abb. 1. Struktur einer Halbkugel von **1** mit  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$  (effektive Ionenradien; vgl. Text); Blickrichtung entlang der angenäherten  $S_8$ -Achse. Bereiche der Abstände [pm] und Mittelwerte in Klammern:  $\text{Hal}^- \cdots \text{V}$  367.4–385.1 (374.7, **1a**), 368.3–386.4 (375.3, **1b**);  $\text{Hal}^- \cdots (\mu\text{-O})$  363.6–370.1 (366.8, **1a**), 365.3–371.5 (368.2, **1b**).

nid-Ionen ist daher nur in **1b** möglich (effektive Ionenradien:  $\text{Cl}^- = 181$ ,  $\text{Br}^- = 196$ ,  $\text{I}^- = 220$ ,  $\text{O}^{2-} = 136$  pm<sup>[4]</sup>; formale Betrachtung wegen des kovalent gebundenen Sauerstoffs). **1** mit angenäherter  $D_{4d}$ -Symmetrie läßt sich formal durch eine  $45^\circ$ -Drehung einer Halbkugel senkrecht zur  $S_8$ -Achse in  $\{V_{18}O_{42}\}$  **3**<sup>[5]</sup> überführen (Abb. 2), das trotz seiner Größe noch  $T_d$ -Symmetrie hat und sich als „vergrößerte Keggin-Schale“<sup>[6]</sup> auffassen läßt. **3** bildet sich in wäßriger Lösung, wenn nur tetraedrische Ionen wie  $\text{SO}_4^{2-}$  oder  $\text{VO}_4^{3-}$  vorliegen, während **1** in Gegenwart von kugelsymmetrischen Anionen wie  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  oder  $\text{I}^-$  entsteht.

**2** konnte mit einem eingeschlossenen  $\text{Cl}^-$ -<sup>[1b]</sup> oder  $\text{Br}^-$ -Ion, aber auch als erstes Heteropolyanion mit einer  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gruppe isoliert werden (Abb. 3). **2** hat kristallographische (**2a**, **2b**) bzw. angenäherte (**2c**)  $D_{3h}$ -Symmetrie und enthält formal acht  $\text{V}^{\text{IV}}$ - und sieben  $\text{V}^{\text{V}}$ -Zentren. Die Atome der Kugelschale haben in den Anionen mit **2** zum Zentrum einen Abstand von 323.6–388.2 pm (vgl. Abb. 3), wobei der Mittelwert (344.3 pm) etwa der Summe der effektiven Ionenra-

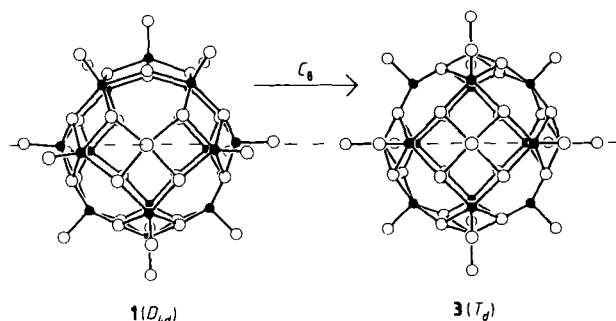


Abb. 2. Strukturvergleich von **1** und **3** ( $\text{V} = \text{schwarz}$ ,  $\text{O} = \text{weiß}$ ), die sich durch eine  $C_4$ -Drehung einer Halbkugel (durch gestrichelte Linie markiert) ineinander überführen lassen. Die O-Atome der Schale bilden in **1** den „14. Archimedischen Körper“ (vgl. [9b]) und in **3** ein verzerrtes Rhombenkuboktaeder.

dien von  $\text{Br}^-$  und  $\text{O}^{2-}$  entspricht. In **2a** liegt das  $\text{Cl}^-$ -Ion trotz kleinerem Radius wie auch  $\text{Br}^-$  in **1a** nicht fehlgeordnet vor.

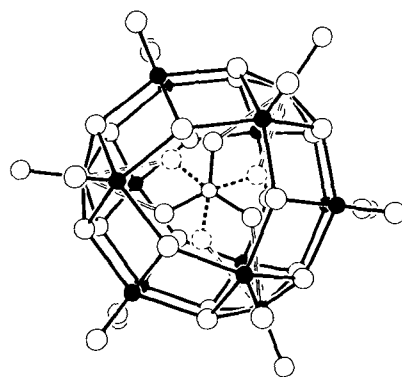


Abb. 3. Struktur des Anions in **2c** im Kristall ( $\text{V} = \text{schwarz}$ ,  $\text{O}$  und  $\text{C} = \text{weiß}$ ). Die zentrale  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gruppe ist auf zwei Positionen fehlgeordnet, von denen eine gestrichelt dargestellt ist. Bereiche der Abstände [pm] und Mittelwerte in Klammern für Spezies mit **2**: Zentrum  $\cdots \text{V}$  333.1–352.6 (343.0, **2a**), 335.6–354.6 (345.2, **2b**), 323.6–350.0 (342.6, **2c**); Zentrum  $\cdots (\mu_3\text{-O})$  333.4–339.2 (335.3, **2a**), 335.9–340.8 (337.5, **2b**), 329.6–347.0 (341.2, **2c**); Zentrum  $\cdots (\mu_2\text{-O})$  388.2 (**2a**), 383.6 (**2b**), 381.6–384.2 (383.3, **2c**).

In den Anionen mit **1** ist das Zentralion von 18 V- und 24 O-Atomen umgeben (eine Gruppierung, die für Einschlüsse von allgemeiner Bedeutung zu sein scheint<sup>[7]</sup>) und in denen mit **2** von 15 V- und 21 O-Atomen. Offensichtlich bestehen in den Spezies mit **1** und **2** trotz der großen Abstände des zentralen Halogenid-Ions zu den V-Atomen sehr schwache kovalente Bindungen, die für die Stabilität entscheidend sind. Derartige Wechselwirkungen sind bisher nicht diskutiert worden. Bei klassischen kovalenten Bindungen wie in **2c**, wo die drei O-Atome der zentralen  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gruppe jeweils eine O-V-Bindung (225.6 bis 232.5 pm) bilden, wird der Abstand dieser drei V-Atome zum Zentrum signifikant verringert (325.1 statt 344.1 pm) und der  $\text{O}_{\text{term}}\text{-V-(}\mu\text{-O)}$ -Winkel verkleinert (101.4 statt 106.8° in **2a** und **2b**).

In allen Verbindungen sind die Metallzentren antiferromagnetisch gekoppelt, wobei in den gemischtvalenten  $\text{V}_{15}$ -Spezies einige  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Zentren lokalisiert sind, wie durch die Werte der Bindungswertsumme gezeigt wird<sup>[8]</sup>.

Die 24 Sauerstoffatome der Kugelschalen von **1** und **3** bilden (idealisiert) die Ecken von konvexen Polyedern mit gleichlangen Kanten<sup>[9]</sup>. In **1** liegt der „14. Archimedische Körper“ vor<sup>[9b]</sup>, bei dem nicht alle Ecken äquivalent sind. Er läßt sich einfach in das Rhombenkuboktaeder (einen der üblichen Archimedischen Körper) durch Drehung der oberen Halbkugel um  $45^\circ$  überführen (vgl. Abb. 2). Dieser Kör-

per wird durch die entsprechenden 24 O-Atome von **3** mit einer „tetraedrischen Verzerrung“ gebildet. Der Grundkörper von **2** kann nicht auf ein Polyeder mit gleichlangen Kanten zurückgeführt werden.

Der Grund dafür, daß **1** und **2** verschiedene volumige Spezies einschließen können, ist durch die Bevorzugung der Verknüpfung von tetragonalen Pyramiden und den *trans*-Effekt der  $V=O_{\text{term}}$ -Gruppen gegeben. Bei Polymolybdaten und -wolframaten wird die Bildung von Hohlkugeln nicht beobachtet, weil diese die  $MO_6$ -Oktaederverknüpfung bevorzugen.

### Experimentelles

**1a:** Eine Lösung von 1.16 g (5.0 mmol)  $CsVO_3$  in 100 mL  $H_2O$  in einem 100-mL-Erlenmeyer-Kolben (Weithals) wird unter Rühren bei 90 °C mit 180 µL (3.7 mmol) Hydraziniumhydroxid (100proz.) versetzt, 1 min gerührt und anschließend 1 h (abgedeckt mit einem Uhrglas) in einem Ölbad von 90–95 °C erwärmt. Die nunmehr dunkelbraune Lösung (pH  $\approx$  8.2) wird unter Rühren tropfenweise mit einer 47 proz. wäßrigen HBr-Lösung auf einen pH-Wert von 7.9–8.0 eingestellt, bis dieser konstant bleibt. Dann wird nochmals 1.5 h im Ölbad bei 90–95 °C aufbewahrt und anschließend innerhalb von 5 h langsam auf 20 °C abgekühlt. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle werden abfiltriert, mit 50proz. wäßrigem 2-Propanol gewaschen und auf Filterpapier getrocknet. Ausbeute: 0.2 g.

**1b** wird analog zu **1a** unter Verwendung von 57proz. wäßriger HI-Lösung hergestellt. Ausbeute: 0.2 g.

Die Kaliumsalze **1c–1e** werden analog zu den Cäsiumsalzen **1a** und **1b** mit  $KVO_3$  hergestellt.

**2b:** Eine Lösung von 5.0 g (32.5 mmol)  $(NMe_4)Br$  in 75 mL  $H_2O$  wird bei 60 °C mit 1.0 g (4.3 mmol)  $(NH_4)_3[VS_4]$  versetzt und in einem 100-mL-Erlenmeyer-Kolben (Weithals; mit Uhrglas abgedeckt) 16 h bei 60–65 °C (Innentemperatur) auf einer Heizplatte stehengelassen (Farbwechsel von Rotviolett nach Dunkelbraun). Nach Filtration wird die Lösung weiter bei 60–65 °C stehengelassen. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle von **2b** werden nach 5 d von der überstehenden nahezu farblosen Lösung abfiltriert, mit  $H_2O$ , 2-Propanol,  $CS_2$  und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 0.5 g.

**2c:** Eine Suspension von 5.88 g (79.6 mmol)  $Li_2CO_3$  in 150 mL  $H_2O$  wird unter Rühren bei 70 °C portionsweise mit 12 g (66 mmol)  $V_2O_5$  versetzt ( $CO_2$ -Entwicklung) und 5 min gerührt. Nach Filtration wird die Lösung in einem 300-mL-Erlenmeyer-Kolben unter Rühren bei 90 °C portionsweise mit 1.5 g (11.5 mmol) Hydraziniumsulfat versetzt und anschließend 1 h bei 90 °C (abgedeckt mit einem Uhrglas) auf einer Heizplatte stehengelassen. Nach erneuter Filtration wird die grünlichschwarze Lösung im geschlossenen Gefäß auf 20 °C abgekühlt und unter Schütteln mit 50 mL 2-Propanol versetzt. Bei 5–7 °C fallen innerhalb von 2–3 d schwarze Kristalle aus, die abfiltriert, mit 50proz. wäßrigem 2-Propanol gewaschen und auf Filterpapier getrocknet werden. Ausbeute: 2.5 g.

Charakteristische IR-Absorptionsbanden (Festkörper/CsI-Preßling) für alle Verbindungen mit den Käfigen **1** und für **2a**, **b**:  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = ca. 965(vs) ( $\nu(V=O_{\text{term}})$ ), 700, 615(s) ( $\nu_a(V-O-V)$ ), **1**: 980(vs) ( $\nu(V=O_{\text{term}})$ ), 720(m), 655(s) ( $\nu_m(V-O-V)$ ), **2**: magnetische Messungen (Faraday-Waage, mikrokristalline Festkörper): z. B. **1e**:  $\mu_{\text{eff}}$  = 4.5  $\mu_B$  (293 K), 3.4  $\mu_B$  (81 K); vergleichbare Werte für die übrigen Verbindungen.

Eingegangen am 21. Februar 1990 [Z 3813]

[1] a) V. W. Day, W. G. Klemperer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5959, zit. Lit.; b) A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, H.-J. Walberg, H. Bögge, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1045; c) A. Müller, M. Penk, E. Krickemeyer, H. Bögge, H.-J. Walberg, *ibid.* **100** (1988) 1787 bzw. **27** (1988) 1719; A. Müller, J. Döring, *ibid.* **100** (1988) 1789 bzw. **27** (1988) 1721; d) A. Müller, J. Döring, H. Bögge, E. Krickemeyer, *Chimia* **42** (1988) 300.

[2] **1a:**  $C2/c$ ,  $a = 2237.7(5)$ ,  $b = 1296.8(3)$ ,  $c = 2333.3(5)$  pm,  $\beta = 111.54(2)^\circ$ ,  $V = 6298.2 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\mu = 82.8$  cm<sup>-1</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 3.25$  g cm<sup>-3</sup>,  $R = 0.081$  für 3886 Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ). **1b:**  $C2/c$ ,  $a = 2239.1(5)$ ,  $b = 1296.0(2)$ ,  $c = 2335.2(5)$  pm,  $\beta = 111.41(1)^\circ$ ,  $V = 6308.9 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\mu = 81.2$  cm<sup>-1</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 3.30$  g cm<sup>-3</sup>,  $R = 0.056$  für 4063 Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ). **1c:**  $P\bar{1}$ ,  $a = 1249.0(4)$ ,  $b = 1306.5(5)$ ,  $c = 1889.4(7)$  pm,  $\alpha = 88.45(3)$ ,  $\beta = 83.65(3)$ ,  $\gamma = 73.56(3)^\circ$ , **1d:**  $P\bar{1}$ ,  $a = 1251.5(3)$ ,  $b = 1307.0(3)$ ,  $c = 1887.2(3)$  pm,  $\alpha = 88.65(2)$ ,  $\beta = 83.72(2)$ ,  $\gamma = 73.57(2)^\circ$ . **1e:**  $P\bar{1}$ ,  $a = 1253.1(4)$ ,  $b = 1307.4(4)$ ,  $c = 1890.7(8)$  pm,  $\alpha = 88.23(3)$ ,  $\beta = 83.40(3)$ ,  $\gamma = 73.42(3)^\circ$  (Von **1c–1e** wurden auch vollständige Röntgenstrukturanalysen durchgeführt). **2b:**  $P6_3/mmc$ ,  $a = 1394.3(4)$ ,  $c = 2020.4(8)$  pm,  $V = 3401.6 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\mu = 25.6$  cm<sup>-1</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.89$  g cm<sup>-3</sup>,  $R = 0.100$  für 1056 Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ). **2c:**  $P2_1/m$ ,  $a = 1240.8(4)$ ,  $b = 2110.3(6)$ ,  $c = 1366.9(5)$  pm,  $\beta = 110.81(2)^\circ$ ,  $V = 3346.0 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\mu = 20.7$  cm<sup>-1</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.15$  g cm<sup>-3</sup>,  $R = 0.079$  für

4749 Reflexe ( $F_o > 3.92\sigma(F_o)$ ). – Siemens R3m/V- (**1a–2b**) und Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer (**2c**).  $MoK_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. – Die Protonen der Anionen in **1a** und **1b** konnten nicht lokalisiert werden. Die aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramme stimmen mit den gemessenen überein. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54498, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

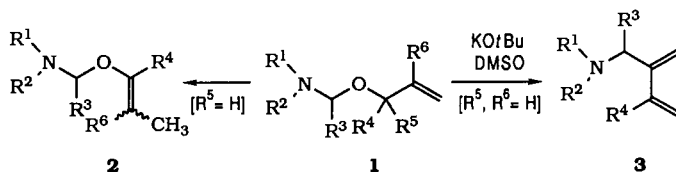
- [3] Auch in  $K_{12}[V_{18}O_{42}(Z)] \cdot 16 H_2O$  [G. K. Johnson, E. O. Schlemper, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3645] konnten die Positionen von zwei  $K^+$ -Ionen und fünf  $H_2O$ -Molekülen wegen Fehlordnungsproblemen nicht ermittelt und die eingeschlossene Spezies nicht eindeutig identifiziert werden (vgl. [6]).  
[4] Entnommen aus R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32** (1976) 751.  
[5] **3** liegt in  $(NH_4)_8[V_{12}V_6O_{42}(SO_4)] \cdot 25 H_2O$  (**3a**, formale Betrachtung) mit kristallographischer und in  $Na_6[H_9V_{18}O_{42}(VO_4)] \cdot 21 H_2O$  (**3b**) mit angenäherter  $T_d$ -Symmetrie vor ([1 d]).  
[6] M. T. Pope: *Heteropoly and Isopoly Oxometalates* (Inorg. Chem. Concepts **8**) Springer, Berlin 1983.  
[7] In der Festkörperstruktur eines Polyoxocuprates (R. Kipka, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B* **32** (1977) 121, 124) liegt bemerkenswerterweise eine ähnliche Konstellation für ein eingeschlossenes  $Cl^-$ -Ion vor. Weitere Untersuchungen deuten außerdem darauf hin, daß in **3** unter Erhalt der 24-O-Koordination formal einige  $V=O_{\text{term}}$ -Gruppen durch jeweils eine As-O-As-Einheit ersetzt sein können (A. Müller, J. Döring, unveröffentlicht).  
[8] Die Bindungswertsummen für die V-Atome  $\sum(d(V-O)/178)^{-5.15}$  betragen 4.25–4.68 (**2a**), 4.01–4.67 (**2b**), 4.08–4.96 (**2c**; vgl. I. D. Brown, Kang Kun Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32** (1976) 1957).  
[9] a) D. L. Kepert: *Inorganic Stereochemistry* (Inorg. Chem. Concepts **6**) Springer, Berlin 1982; b) N. W. Johnson, *Can. J. Math.* **18** (1966) 169.

## Eine neuartige Synthese von 2-Aminomethyl-1,3-butadienen aus *N,O*-Acetalen

Von Thomas Arenz und Herbert Frauenrath\*

Professor Hans-Dieter Scharf zum 60. Geburtstag gewidmet

Trotz der Bedeutung der Mannich-Reaktion für die Naturstoffsynthese sind bisher nur wenige diastereo- und enantioselektive Mannich-Reaktionen beschrieben worden<sup>[1–3]</sup>. Wir haben daher untersucht, inwieweit sich in Analogie zur stereoselektiven Synthese von Aldolethern durch säurekatalysierte Umlagerung von Alkyl-vinyl-acetalen<sup>[4, 5]</sup> entsprechende *N,N*-Dialkyl-*O*-vinyl-acetale **2** als Ausgangsverbindungen für die stereoselektive Synthese von Mannich-Basen **4** eignen. Die hierfür benötigten Verbindungen **2** sollten durch basekatalysierte C=C-Isomerisierung<sup>[6]</sup> aus **1** leicht zugänglich sein. *N,N*-Dialkyl-*O*-allyl-acetale **1** lassen sich nach bekannten Verfahren<sup>[7, 8]</sup> aus sekundären Aminen, Allylalkoholen und Aldehyden, zumeist Formaldehyd ( $R^3 = H$ ), in guten Ausbeuten synthetisieren (Tabelle 1).



Bei unseren ersten Untersuchungen zur C=C-Isomerisierung von **1** ( $R^3 = H$ ) mit  $KOtBu$  in Dimethylsulfoxid (DMSO) konnten wir jedoch nur die 2-aminomethylsubstituierten Butadienderivate **3** (Tabelle 1) in 50–70 % Ausbeute isolieren. Dieser zunächst überraschende Befund ließ sich

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Frauenrath, Dipl.-Chem. T. Arenz  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen