

che zusammen, da sowohl diese Struktur als auch das vierfach überdachte Oktaeder die gleiche Polyeder-Elektronenzahl von 134 aufweisen^[12].

Eingegangen am 19. Juli 1991 [Z 4808]

- [1] T. Pignet, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **40** (1975) 212; R. Eisenberg, D. E. Hendriksen, *Adv. Catal.* **28** (1979) 79; A. Czaka, K. Aika, *Catal. Sci. Technol.* **3** (1981) 87.
- [2] S. Martinengo, G. Ciani, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 26, zit. Lit.
- [3] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 224; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2099; P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M.-C. Malatesta, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 49; D. Braga, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, M. D. Vargas, *ibid.* **1983**, 241.
- [4] T. Chihara, R. Komoto, H. Yamazaki, Y. Matsuura, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 964.
- [5] P. J. Bailey, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, *J. Organomet. Chem.* **337** (1989) C 17; P. J. Bailey, M. J. Duer, B. F. G. Johnson, J. Lewis, G. C. Conole, M. McPartlin, H. R. Powell, C. E. Anson, *ibid.* **383** (1990) 441.
- [6] M. L. Blohm, W. L. Gladfelter, *Organometallics* **4** (1985) 45.
- [7] Kristalldaten für $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ru}_{10}\text{N}(\text{CO})_{24}]$ **1**: $\text{C}_{61}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_{24}\text{P}_2\text{Ru}_{10}$, $M = 2319.87$, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 11.763(2)$, $b = 17.817(4)$, $c = 35.330(5)$ Å, $\beta = 94.33(2)^\circ$, $V = 7383.38$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 2.09$ g cm⁻³, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 19.72$ cm⁻¹, $F(000) = 4432$. Datensammlung auf einem Philips-PW1100-Diffraktometer im Bereich $\theta = 3-25^\circ$, Scan-Breite 0.90° , Verfeinerung bis $R = 0.0613$, $R_w = 0.0582$, unter Verwendung von 2300 absorptionskorrigierten Reflexen mit $I/\sigma(I) \geq 3.0$. Das Nitrido-N-Atom und alle Atome des Monoanions, die annähernd spiegelsymmetrisch sind, liegen dicht an der ac -Fläche der Elementarzelle. Dies bedeutet, daß benachbarte Monoanionen, die durch eine Gleitspiegelung c erzeugt werden, über eine nichtkristallographische Translation von $c/2$ miteinander näherungsweise in Beziehung stehen, was dazu führt, daß alle Reflexe mit $l = 2n + 1$ schwach sind. Eine zufriedenstellende Verfeinerung wurde erreicht, indem die pseudo-symmetrie-verwandten Hälften des Monoanions in alternierenden Cycles verfeinert wurden.
- [8] ¹⁴N-NMR-Spektrum aufgenommen bei 28.90 MHz von ca. 30 mg $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ru}_{10}\text{N}(\text{CO})_{24}]$ in 0.5 mL CD_2Cl_2 . Nitromethan wurde als zweiter, interner Standard verwendet [$\delta(^{14}\text{N}, \text{NH}_3) = 0$].
- [9] J. S. Bradley, *Adv. Organometal. Chem.* **22** (1983) 1, zit. Lit.
- [10] D. F. Farrer, P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. N. Nicholls, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 415.
- [11] P. F. Jackson, *PhD Thesis*, Cambridge University.
- [12] P. J. Bailey, E. Charalambous, J. Hoyle, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1443.

Synthese und Struktur von Ethynylisocyanid**

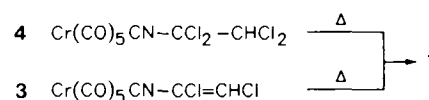
Von Michael Krüger, Helmut Dreizler*, Dagmar Preugschat und Dieter Lentz*

Die Substanzklasse der Alkynylisocyanide ist bisher experimentell nicht zugänglich gewesen. Wir berichten nun über die Synthese und Gasphasen-Struktur der Stammverbindung Ethynylisocyanid **1**^[1], die eine unerwartet hohe Stabilität bezüglich Polymerisation und Isomerisierung aufweist. Während das zu **1** konstitutionsisomere Ethynylcyanid **2** vor mehr als 70 Jahren erstmals beschrieben wurde^[2] und seit seinem

radioastronomischen Nachweis im interstellaren Raum durch Turner^[3] als „klassisches“ interstellares Molekül gilt, schlugen alle bisherigen Versuche zur Erzeugung von **1** fehl^[4]. Die Synthese eines Ethynylisocyanid-Liganden an einem Pentacarbonylchrom-Fragment durch Dehalogenierung von Pentacarbonyl(1,2-dichlorvinylisocyanid)chrom **3** oder durch Dehydrohalogenierung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CN}-\text{CCl}=\text{CH}_2)]$ gelang ebenfalls nicht^[5].



In mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen zur Pyrolyse von partiell halogenierten (Alkylisocyanid)pentacarbonylchrom-Komplexen konnten wir **2** nachweisen. Wir vermuteten, daß es durch Isomerisierung^[6] von **1** entstanden war, und synthetisierten **3**^[5a] sowie Pentacarbonyl(1,1,2,2-tetrachlorethylisocyanid)chrom **4**^[7]. Blitz-Vakuumpyrolyse von **3** oder **4** bei 240°C liefert Ethynylisocyanid **1** (Schema 1), das durch sein Mikrowellenspektrum und Gasphasen-FT-IR-Spektrum charakterisiert wurde.



Schema 1. Synthese von **1**. Δ : Temperatur 240°C, Druck 1–10 Pa.

Ethynylisocyanid **1** kann aus **3** im 10-mg-Maßstab isomerenrein hergestellt werden, bei der Synthese aus **4** läßt sich eine partielle Isomerisierung von **1** zu **2** nicht vermeiden. **1** ist bei -196°C mehrere Wochen und bei Raumtemperatur in der Gasphase bei einem Partialdruck von wenigen Torr einige Tage haltbar. In der kondensierten Phase tritt bei langsamem Auftauen von farblosem **1** oberhalb von ca. -80°C Braunfärbung ein. Das Isocyanid ist sehr flüchtig, so passiert es bei der fraktionierenden Kondensation im Vakuum (1 Pa) eine auf -120°C gekühlte Falle. **1** weist den für Isocyanide typischen, intensiven Geruch auf.

Abbildung 1 zeigt die Gasphasen-FT-IR-Spektren von **1** und **2**. Man erkennt, daß sich die Spektren sowohl in ihrer Bandenlage als auch in der Intensität der Banden unterscheiden. Die Schwingungsfrequenzen von **1** stimmen gut mit berechneten Daten^[1a] überein.

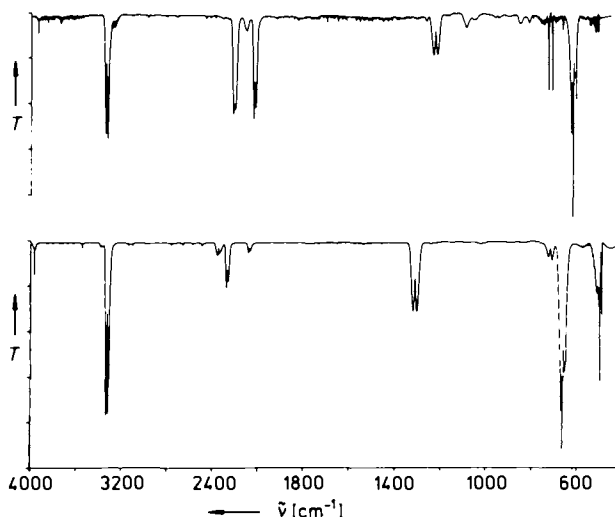


Abb. 1. Gasphasen-FT-IR-Spektren von $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$ **1** oben und $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$ **2** unten. T = Transmission.

[*] Prof. Dr. H. Dreizler, Dipl.-Chem. M. Krüger
Institut für Physikalische Chemie
Abteilung Chemische Physik der Universität
Ludewig-Meyn-Straße 8, W-2300 Kiel 1
Priv.-Doz. Dr. D. Lentz, Dipl.-Chem. D. Preugschat
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, W-1000 Berlin 33

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Schleswig-Holstein und dem Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ der Freien Universität Berlin und der Technischen Universität Berlin gefördert. Wir danken Prof. Dr. H. Müller, Dr. W. Stahl und Dr. N. Heineking, Kiel, für viele anregende Diskussionen.

An den Absorptionslinien der Rotationsübergänge $J' \leftarrow J = 3 \leftarrow 2$ und $4 \leftarrow 3$ im Continuous-wave (CW)-Mikrowellenspektrum^[8] von **1** konnte der Stark-Effekt beobachtet und daraus das Dipolmoment von **1** zu $\mu = 2.93(4)$ D bestimmt werden (Abb. 2) – in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen neuerer ab-initio-Rechnungen^[9] ($\mu_e = 2.96$ D). Die Dipolmomente des Isomerenpaares $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{NC}$ betragen 3.925 D^[10] bzw. 3.83 D^[11], die perfluorierten Derivate haben ein Dipolmoment von 1.262 D (CF_3CN)^[12] und 1.153 D (CF_3NC)^[13]. Das Dipolmoment von Blausäure beträgt 2.985 D^[14], während Isoblausäure HNC ein Dipolmoment von $3.05(10)$ D^[15] aufweist. Es fällt auf, daß bei den hier angeführten Isomerenpaaren die Dipolmomente jeweils sehr ähnlich sind, während sich die Dipolmomente von **1** und **2** ($\mu = 3.73171(1)$ D)^[16] um 0.8 D unterscheiden.

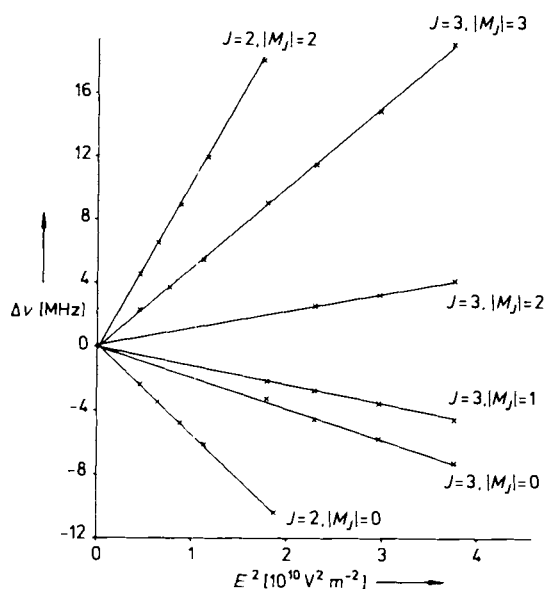


Abb. 2. Quadratischer Stark-Effekt von **1**: Frequenzdifferenz $\Delta\nu$ der Stark-Satelliten von der Nullfeldfrequenz in Abhängigkeit vom Quadrat des elektrischen Feldes (E^2) für die Rotationsübergänge $J+1 \leftarrow J$, $M_J \leftarrow M_J$ (J : Rotationsquantenzahl, M_J : Richtungsquantenzahl). Das Dipolmoment von **1** ergibt sich zu $\mu = 2.93(4)$ D. Die Eichung erfolgte mit Carbonylsulfid (OCS , $J \leftarrow J = 3 \leftarrow 2$, $\mu = 0.715196(10)$ D^[38]).

Zur genaueren mikrowellenspektroskopischen Charakterisierung von **1** haben wir den Rotationsübergang $J' \leftarrow J = 1 \leftarrow 0$ mit einem hochauflösenden^[17] Molekularstrahl-Mikrowellen-FT-Spektrometer^[18] untersucht. Es war möglich, zusätzlich zum Hauptisotopomer alle vier bezüglich der Schweratome denkbaren einfach isotopenmarkierten Isomere **1a–d** in natürlicher Häufigkeit zu beobachten. Aus deuteriertem **3**^[19] konnte Deuteroethynylisocyanid **1e** erhalten und ebenfalls durch sein Mikrowellenspektrum charakterisiert werden. Die Rotationskonstanten von **1–1e** sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Rotationskonstanten von **1–1e** aus dem Rotationsübergang $J' \leftarrow J = 1 \leftarrow 0$. Messung am Molekularstrahl, Fehler in Einheiten der letzten Ziffer in Klammern.

Isotopomer	Rotationskonstante B_0 [MHz]
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$: 1	4967.8370(3)
$\text{H}-^{13}\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$: 1a	4813.1175(10)
$\text{H}-\text{C}\equiv^{13}\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$: 1b	4949.4452(7)
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-^{15}\text{N}\equiv\text{C}$: 1c	4944.7390(1)
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}\equiv^{13}\text{C}$: 1d	4804.8725(3)
$\text{D}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$: 1e	4598.2881(2)

Aus dem Satz von sechs Rotationskonstanten lassen sich sowohl eine effektive Struktur (r_0)^[20, 21] als auch eine vollständige Substitutionsstruktur (r_s)^[21, 22] berechnen. In Tabelle 2 sind die experimentellen r_s und r_0 -Werte von **1** und **2** ab-initio-Gleichgewichtswerten (r_e)^[1b] gegenübergestellt.

Tabelle 2. Experimentelle und berechnete Bindungslängen r [pm] von Ethynylisocyanid **1**[a] und Ethynylcyanid **2**[b] im Vergleich. Fehler in Einheiten der letzten Ziffer in Klammern.

Verbindung	Bindung	r_s	r_0	r_e [c]
1	C–H	105.5(1)	105.5(1)	106.5
1	C \equiv C	120.3(1)	120.2(1)	119.3
1	C–N	131.7(1)	131.8(1)	131.8
1	N \equiv C	117.5(1)	117.6(1)	117.3
2	C–H	105.8(2)	105.7(2)	106.6
2	C \equiv C	120.5(2)	120.3(2)	119.7
2	C–C	137.8(2)	138.2(2)	138.6
2	C \equiv N	115.9(2)	115.7(2)	115.3

[a] Die aus den Rotationskonstanten durch Fehlerfortpflanzung erhaltenen Unsicherheiten in den experimentellen Bindungslängen liegen weit unter den hier angegebenen Fehlern. Die methodischen Fehler dominieren^[21]. [b] r_s - und r_0 -Werte von **2** aus [32]. [c] SCF-ab-initio-Rechnung mit Double-Zeta-Basis^[1b].

Die C–C-Dreifachbindung und die C–H-Bindung sind in **1** und **2** jeweils innerhalb der Fehler gleich lang; auch die Bindungslängen im Acetylen^[23] passen mit 120.3 bzw. 106.1 pm dazu. Die Länge der N–C-Dreifachbindung von **1** ähnelt den entsprechenden Bindungslängen in HNC (117.3 pm)^[24], CH_3NC (116.6 pm)^[25], CF_3NC (1171.1 pm)^[13] und der Isocyanid-Dreifachbindungslänge im kürzlich hergestellten^[26] und eindeutig identifizierten^[27] Cyanisocyan ($\text{NC}-\text{NC}$, $117.49(18)$ pm)^[28]. In Tabelle 3 sind C–NC- und C–CN-Einfachbindungslängen in Isocyaniden bzw. Cyaniden einander gegenübergestellt. Die Bindungslängen nehmen in beiden Substanzklassen von den Alkyl- und Arylderivaten über die Vinyl- zu den Ethynylverbindungen ähnlich stark ab. Die C–N-Einfachbindungen in **1** und $\text{NC}-\text{NC}$ ^[28] sind die kürzesten bis jetzt in Isocyaniden nachgewiesenen Bindungen dieses Typs.

Tabelle 3. C–NC- und C–CN-Einfachbindungslängen in Isocyaniden bzw. Cyaniden [pm].

Isocyanid	r (C–NC)	Lit.	Cyanid	r (C–CN)	Lit.
$\text{H}_3\text{C}-\text{NC}$	142.8(2)	[25]	$\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$	145.8(3)	[33]
$\text{Ph}-\text{NC}$	141.0	[34]	$\text{Ph}-\text{CN}$	145.5(7)	[35]
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{NC}$	137.9(6)	[36]	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$	142.6(3)	[37]
$\text{NC}-\text{NC}$	131.60(26)	[28]	–	–	–
$\text{HCC}-\text{NC}$	131.7(1)	diese Arbeit	$\text{HCC}-\text{CN}$	137.8(2)	[32]

Da die Mikrowellendaten von Ethynylisocyanid **1** hiermit bekannt sind, kann nun sein radioastronomischer Nachweis im interstellaren Raum, in dem sein Konstitutionsisomer **2** und dessen Homologe $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}_n-\text{CN}$ ($n = 1-4$) weit verbreitet sind^[29], versucht werden. Neben HCN/HNC ^[30] und $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{NC}$ ^[31] könnte dann ein drittes stickstoffhaltiges Isomerenpaar aus ungeladenen Molekülen mit gefüllten Elektronenschalen die radioastronomischen Studien über Isomerenverhältnisse ergänzen und einen Beitrag zur Aufklärung der „interstellaren Chemie“ leisten^[39].

Experimentelles

1: 440 mg (1.7 mmol) **3** werden bei ca. 1–10 Pa innerhalb von 12 h durch ein auf 240 °C erhitztes Duranglasrohr (30 × 2.5 cm) sublimiert. Schwerer flüchtige Produkte werden in einer mit Trockeneis/Aceton gekühlten Kühlfalle aufgefangen. H–C≡C–N≡C **1** sammelt sich in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle und ist nach dem Gasphasen-IR-Spektrum isomerenrein. MS (80 eV): m/z 51 (M^+ , 100%), 50 ($M^+ - H$, 17), 26 ($M^+ - C_2H$, 15); FT-IR (<100 Pa): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3345/3329 (C–H), 2223/2203 (C≡N), 2041/2024 (C≡C), 1237/1220, 730/713, 628/621/614/608; Molekularstrahl-FT-Mikrowellenspektrum (Zentralfrequenzen, $J \leftarrow J = 1 \leftarrow 0$): ν [MHz] = 9935.6740(6) (**1**), 9626.2350(20) (**1a**), 9898.8904 (15) (**1b**), 9889.4780(2) (**1c**), 9609.7450(6) (**1d**), 9196.5762(4) (**1e**).

Eingegangen am 19. Juli 1991 [Z 4802]

- [1] Ausgewählte theoretische Arbeiten zu **1** und seinen Eigenschaften: a) P. Botschwina, P. Sebal, *J. Mol. Spectrosc.* **100** (1983) 1; b) N. N. Haese, R. C. Woods, *J. Phys. Chem.* **73** (1980) 4521; Erratum: *ibid.* **75** (1981) 3160; c) S. Wilson, *Astrophys. J.* **220** (1978) 363; d) W. von Niessen, L. S. Cederbaum, J. Schirmer, G. H. F. Dierksen, W. P. Kraemer, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **28** (1982) 45; e) A. Greenberg, T. A. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3488; f) M. Charton, A. Greenberg, T. A. Stevenson, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 2643.
- [2] C. Moureu, J. C. Bongrand, *Ann. Chim. (Paris)* **14** (1920) 14.
- [3] B. E. Turner, *Astrophys. J.* **163** (1971) L 35.
- [4] M. Winnewisser, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **71** (1981) 31.
- [5] a) W. P. Fehlhammer, G. Beck, *J. Organomet. Chem.* **379** (1989) 97; b) G. Beck, *Dissertation*, Freie Universität Berlin 1987, S. 25.
- [6] C. Rüchardt, M. Meier, K. Haaf, J. Pakusch, E. K. A. Wolber, B. Müller, *Angew. Chem.* **103** (1991) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 893.
- [7] W. P. Fehlhammer, F. Degel, G. Beck, *Chem. Ber.* **120** (1987) 461.
- [8] C. H. Townes, A. L. Schalow: *Microwave Spectroscopy*, Dover, New York 1975, Kap. 2, 10, 15.
- [9] P. Botschwina (Universität Göttingen), persönliche Mitteilung.
- [10] S. A. Rackley, R. J. Butcher, M. Römhild, S. M. Freund, T. Oka, *J. Mol. Spectrosc.* **92** (1982) 203.
- [11] S. N. Ghosh, R. Trambarulo, W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 308.
- [12] B. P. Foreman, K. R. Chien, J. R. Williams, S. G. Kukolich, *J. Mol. Spectrosc.* **52** (1974) 251.
- [13] D. Christen, K. Ramme, B. Haas, H. Oberhammer, D. Lentz, *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 4020.
- [14] W. L. Ebenstein, J. S. Muentner, *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 3989.
- [15] G. L. Blackman, R. D. Brown, P. D. Godfrey, H. I. Gunn, *Nature (London)* **261** (1976) 395.
- [16] R. L. de Leon, J. S. Muentner, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 1702.
- [17] Über die Hyperfeinstruktur im Mikrowellenspektrum von **1** werden wir an anderer Stelle ausführlich berichten. Messungen im Bereich der Millimeterwellen zur Untersuchung der Zentrifugalverzerrung und angeregter Schwingungszustände werden zur Zeit in Kiel durchgeführt.
- [18] a) J.-U. Grabow, W. Stahl, *Z. Naturforsch. A45* (1990) 1043; b) U. Andresen, H. Dreizler, J.-U. Grabow, W. Stahl, *Rev. Sci. Instrum.* **61** (1990) 3694.
- [19] Durch Einsatz des deuterierten Chlorkohlenwasserstoffs zur Synthese von [**D**]**3** erhältlich.
- [20] Simultane Anpassung aller vier Bindungslängen an die sechs effektiven Rotationskonstanten B_0 nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate.
- [21] W. Gordy, R. L. Cook: *Microwave Molecular Spectra*, Wiley, New York 1984, S. 647–724.
- [22] J. Kraitichman, *Am. J. Phys.* **21** (1953) 17.
- [23] W. J. Lafferty, R. J. Thibault, *J. Mol. Spectrosc.* **14** (1964) 79.
- [24] E. F. Pearson, R. A. Creswell, M. Winnewisser, G. Winnewisser, *Z. Naturforsch. A31* (1976) 1394.
- [25] L. Halonen, I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **73** (1978) 494.
- [26] T. van der Does, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **100** (1988) 998; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 936; siehe auch L. S. Cederbaum, F. Tarantelli, H.-G. Weikert, M. Scheller, H. Köppel, *ibid.* **101** (1989) 770 bzw. **28** (1989) 761.
- [27] F. Stroh, M. Winnewisser, *Chem. Phys. Lett.* **155** (1989) 21.
- [28] M. C. L. Gurry, F. Stroh, M. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **140** (1990) 147.
- [29] M. B. Bell, H. E. Matthews, *Astrophys. J.* **291** (1985) L 63.
- [30] Siehe z. B. einige neuere Arbeiten über HC¹³N und HNC: J. Harju, M. Sahu, C. Henkel, T. L. Wilson, K. C. Sahu, S. R. Pottasch, *Astron. Astrophys.* **233** (1990) 197; C. Henkel, J. B. Whiteoak, L.-Å. Nyman, J. Harju, *ibid.* **230** (1990) L 5; R. J. Sopka, H. Olofsson, L. E. B. Johansson, Nguyen-Q-Rieu, B. Zuckerman, *ibid.* **210** (1989) 78.
- [31] J. Cernicharo, C. Kahane, M. Guelin, J. Gomez-Gonzalez, *Astron. Astrophys.* **189** (1988) L 1; D. J. DeFrees, A. D. McLean, E. Herbst, *Astrophys. J.* **293** (1985) 236.
- [32] M. D. Harmony, V. W. Laurie, R. L. Kuczkowski, R. H. Schwendeman, D. A. Ramsay, F. J. Lovas, W. J. Lafferty, A. G. Maki, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **9** (1979) 619.
- [33] C. C. Costain, *J. Chem. Phys.* **29** (1958) 864.
- [34] B. Bak, B. P. van Eijck, C. Kierkegaard, *J. Mol. Struct.* **18** (1973) 429.

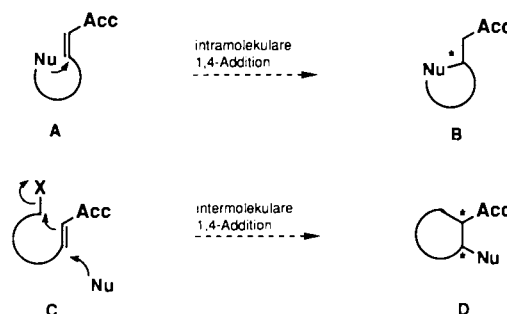
- [35] B. Bak, D. Christensen, W. B. Dixon, L. Hansen-Nygaard, J. Rastrup-Andersen, *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 2027.
- [36] T.-A. Chang, M. D. Harmony, *J. Mol. Struct.* **190** (1988) 17.
- [37] C. C. Costain, B. P. Stoicheff, *J. Chem. Phys.* **30** (1959) 777.
- [38] K. Tanaka, H. Ito, K. Harada, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 5893.
- [39] Anmerkung bei der Korrektur: Mit den Daten dieser Arbeit gelang kürzlich der radioastronomische Nachweis von Ethynylisocyanid in TMC-1 (Taurus Molecular Cloud-1): K. Kawaguchi, M. Ohishi, S. Ishikawa, N. Kaifu, *Astrophys. J.*, eingereicht.

Diastereo- und enantioselektive, durch Michael-Additionen initiierte Cyclisierungen zu *trans*-substituierten Cyclopentancarbonsäureestern**

Von Dieter Enders*, Hermann J. Scherer und Gerhard Raabe

Professor Kurt Schaffner zum 60. Geburtstag gewidmet

Die intramolekulare Michael-Addition wird häufig zum Aufbau cyclischer Systeme genutzt (Typ **A** → **B**)^[1]. Fängt man das primäre Additionsprodukt einer intermolekularen Michael-Addition intramolekular in einem Tandemreaktionsschritt ab, so erhält man ebenfalls cyclische Produkte (Typ **C** → **D**)^[2,3]. Da metallierte SAMP-/RAMP-Hydrazone (SAMP = (*S*)-1-Amino-2-methoxymethylpyrrolidin, RAMP = (*R*)-1-Amino-2-methoxymethylpyrrolidin) sich als chirale Michael-Donoren bewährt haben^[4], sollten asymmetrische MIRC-Reaktionen (Michael Initiated Ring Closure)^[5] des Typs **C** → **D** hochstereoselektiv möglich sein. Die 1,2-disubstituierten Cycloalkane **D** mit variablen Nucleophil(Nu)- und Acceptor(Acc)-Funktionalitäten in beiden Seitenketten sind wichtige Bausteine für die Synthese bioaktiver Wirkstoffe und cyclopentanoider Naturstoffe^[6].



Wir berichten hier über die Synthese hochdiastereomeren- und enantiomerenreiner *trans*-disubstituierter Cyclopentancarbonsäureester **4** durch MIRC-Reaktion von SAMP-/RAMP-Hydrazonen **1** mit (*E*)-6-Bromhex-2-ensäuremethylester **2**. Die aus den entsprechenden Methylketonen leicht zugänglichen SAMP-Hydrazone (*S*)-**1** werden bei 0 °C mit Lithiumdiisopropylamid metalliert und bei –78 °C mit dem ω -funktionalisierten Michael-Acceptor **2** umgesetzt. Nach Aufarbeitung erhält man die cyclisierten (*E/Z*)-Hydrazone **3**, die chromatographisch gereinigt und charakterisiert werden können. In der Regel werden jedoch die Rohprodukte **3** direkt durch oxidative Spaltung mit Ozon in die Endprodukte (1*S*,2*R*)-**4** überführt (Schema 1). Nach säulenchromatographischer Reinigung erhält man die *trans*-substituierten Cyclopentancarbonsäureester **4** in Gesamtausbeuten von 43–

[*] Prof. Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. H. J. Scherer, Dr. G. Raabe
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Firmen Degussa AG, BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG für Chemikalienspenden.