

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.

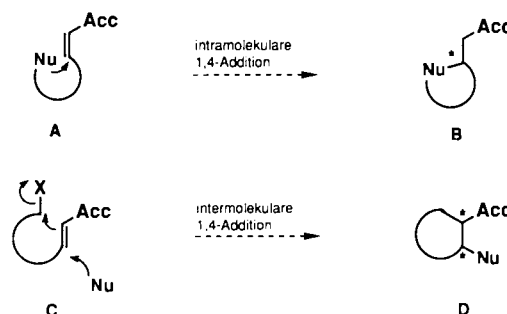
- [35] B. Bak, D. Christensen, W. B. Dixon, L. Hansen-Nygaard, J. Rastrup-Andersen, *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 2027.
- [36] T.-A. Chang, M. D. Harmony, *J. Mol. Struct.* **190** (1988) 17.
- [37] C. C. Costain, B. P. Stoicheff, *J. Chem. Phys.* **30** (1959) 777.
- [38] K. Tanaka, H. Ito, K. Harada, 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

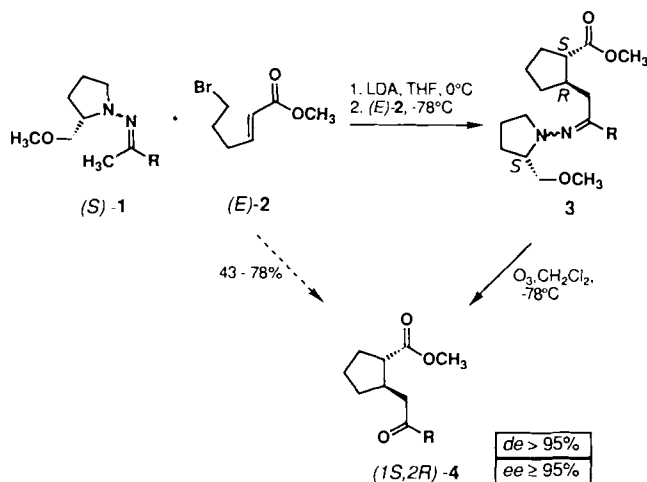
Die intramolekulare Michael-Addition wird häufig zum Aufbau cyclischer Systeme genutzt (Typ **A** → **B**)^[1]. Fängt man das primäre Additionsprodukt einer intermolekularen Michael-Addition intramolekular in einem Tandemreaktionsschritt ab, so erhält man ebenfalls cyclische Produkte (Typ **C** → **D**)^[2,3]. 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.



Schema 1. LDA = Lithiumdiisopropylamid. a, R = Me; b, R = *n*Bu; c, R = *i*Bu; d, R = Ph; e, R = *p*-BrC₆H₄.

Tabelle 1. Durch asymmetrische MIRC-Reaktion hergestellte, *trans*-disubstituierte Cyclopentancarbonsäuremethylester 4.

4	R	Ausb. [%] [a]	[α] _D ²⁰ (c. CHCl ₃)	de [b] [%]	ee [b] [%]
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-4a	Me	54	+ 51.1 (2.20)	> 99	≥ 97
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-4b	<i>n</i> Bu	43	+ 39.7 (1.87)	> 95 [c]	≥ 95
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-4c	<i>i</i> Bu	78	+ 47.4 (1.03)	> 97	> 96
(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)-4c [d]	<i>i</i> Bu	62	- 47.6 (2.02)	> 97	> 96
(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)-4d	Ph	77	+ 63.8 (1.76)	> 96 [c]	> 96 [e]
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-4e [f]	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄	73	+ 48.3 (1.12)	> 96 [c]	> 95 [e]

[a] Die Ausbeuten beziehen sich auf MIRC-Reaktion und Ozonolyse ohne Isolierung der Hydrazone 3. [b] Gaschromatographisch an chiraler stationärer Phase bestimmt (Permethylyl- β -Cyclodextrin, 115 °C, 1 bar H₂, siehe Abb. 1). [c] ¹³C-NMR-spektroskopisch bestimmt. [d] Als chirales Auxiliär wurde RAMP verwendet. [e] Durch ¹H-NMR-LIS-Technik mit [Eu(hfc)₃] bestimmt. [f] Fp = 46–47 °C.

78 % und hohen Diastereomeren- (*de* ≥ 95–99 %) und Enantiomerenüberschüssen (*ee* ≥ 95–97 %) (Tabelle 1).

Die *de*-Werte der Cyclisierungsprodukte 3 und 4 wurden ¹³C-NMR-spektroskopisch, die *ee*-Werte der Verbindungen 4a–c gaschromatographisch mit einer chiralen stationären permethylierten β -Cyclodextrinphase bestimmt (Abb. 1). Die Ermittlung der Enantiomerenüberschüsse von 4d, e gelang durch ¹H-NMR-Experimente mit [Eu(hfc)₃] als Verschiebungsreagens. Die zu Vergleichszwecken benötigten racemischen *trans*-Cyclopentancarbonsäureester *rac*-4a–e wurden analog Schema 1 über die entsprechenden Dimethylhydrazonhomocuprate hochdiastereomerenrein hergestellt^[8].

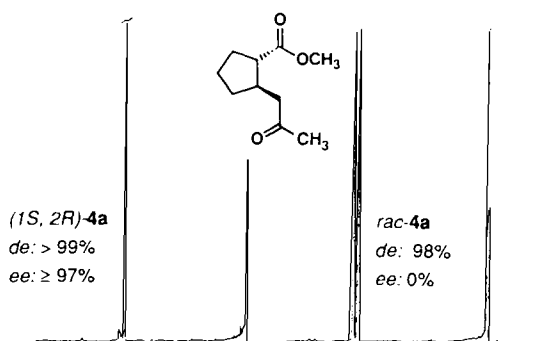


Abb. 1. Bestimmung des Diastereomeren- und Enantiomerenüberschusses durch Gaschromatographie (Fused-Silica-Kapillare, Heptakis(2,3,6-tri-*O*-methyl)- β -cyclodextrin in OV 1701, 115 °C, 1.0 bar H₂) [7].

Die relative und absolute Konfiguration der Cyclopentancarbonsäureester konnte durch Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 4e aufgeklärt werden^[9–12]. Für das mit dem Auxiliar SAMP hergestellte Produkt wurde eine (1*S*,2*R*)-Konfiguration ermittelt (Abb. 2). Der einfache Auxiliar-

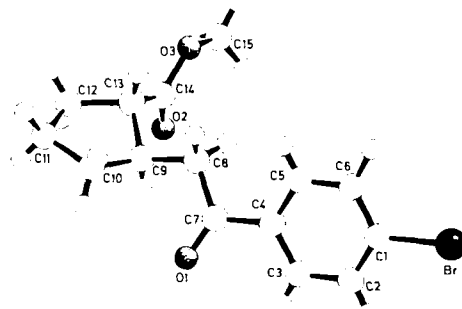


Abb. 2. Struktur von (1*S*,2*R*)-4e im Kristall [9].

Wechsel von SAMP nach RAMP macht das andere Enantiomer zugänglich, wie bei 4c gezeigt werden konnte (Tabelle 1). Die absolute Konfiguration (2*R*) des im ersten Schritt der 1,4-Addition erzeugten stereogenen Zentrums steht mit früheren Ergebnissen von Michael-Additionen mit SAMP-Hydrazonen^[4] und dem postulierten Mechanismus von elektrophilen Substitutionen via SAMP-/RAMP-Hydrazone^[13] im Einklang.

Die hier beschriebene, neue MIRC-Variante eröffnet einen direkten und hochstereoselektiven Zugang zu wichtigen Synthesebausteinen^[14]. Erste Ergebnisse zeigen, daß die Methode offenbar auch zur Synthese anderer Ringgrößen (Drei-, Sechs- und Siebenring) sowie auf andere Acceptoren, z. B. Sulfone, anwendbar ist^[15].

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 5.5 mmol Lithiumdiisopropylamid (hergestellt aus 0.78 mL Diisopropylamin und 3.67 mL einer 1.5 *N* Lösung von *n*BuLi in *n*-Hexan) in 80 mL THF tropft man unter Argon bei 0 °C 5 mmol Hydrazone 1 unter Rühren langsam zu. Man rührt 2 h bei 0 °C, kühlt auf -78 °C ab und gibt 5 mmol (E)-2, gelöst im 5 mL THF, tropfenweise hinzu. Die Reaktionsmischung wird ca. 12 h gerührt, wobei die Temperatur langsam von -78 °C auf 0–10 °C ansteigt. Nach Zugabe von 30 mL NH₄Cl-Lösung und 50 mL Ether trennt man die Phasen, extrahiert die wäßrige Phase noch zweimal mit je 50 mL Ether, wäscht die vereinten organischen Phasen mit 10 mL gesättigter NaCl-Lösung und trocknet über Na₂SO₄/MgSO₄. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wird das rohe Hydrazone 3 in ca. 30 mL CH₂Cl₂ gelöst und unter Argon auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur leitet man solange Ozon durch die Lösung, bis eine blaugrüne Farbe zu beobachten ist. Nach Vertreiben des Überschusses an Ozon im Argonstrom läßt man auftauen, entfernt das Lösungsmittel und reinigt säulenchromatographisch (Ether/Petrolether 1:3).

Eingegangen am 30. Juli 1991 [Z 4842]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 65651-52-7; 1b, 137057-38-6; 1c (Isomer 1), 137057-39-7; 1c (Isomer 2), 137057-40-0; 1d, 89393-53-3; 1e, 137057-41-1; (E)-2, 75424-49-6; 4a, 135028-29-4; 4b, 137057-34-2; 4c (Isomer 1), 137057-35-3; 4c (Isomer 2), 137170-92-4; 4d, 137057-36-4; 4e, 137057-37-5.

- [1] a) D. A. Oare, C. H. Heathcock, *Top. Stereochem.* 19 (1989) 227; b) E. Winterfeldt, *Kontakte (Darmstadt)* 1987, 37; c) G. Stork, N. A. Saccamano, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 2087; d) G. Berthiaume, J.-F. Lavalée, P. Deslongchamps, *ibid.* 27 (1986) 5451; e) J.-F. Lavalée, G. Berthiaume, P. Deslongchamps, F. Grein, *ibid.* 27 (1986) 5455; f) K. Shishido, Y. Sukegawa, K. Fukumoto, T. Kametani, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1987, 993.
- [2] M. J. Chapdelaine, M. Hulce, *Org. React. (NY)* 38 (1990) 225.
- [3] a) T. Hudlicky, J. D. Price, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1467; b) M. P. Cooke, Jr., *Tetrahedron Lett.* 1979, 2199; c) G. H. Posner, J. J. Sterling, C. E. Whitten, C. M. Lentz, D. J. Brunelle, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 107; d) G. H. Posner, J. P. Mallamo, A. Y. Black, *Tetrahedron* 37 (1981) 3921; e) G. H. Posner, *Chem. Rev.* 86 (1986) 831; f) R. D. Little, J. R. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4607; g) R. D. Little, R. Verhé, W. T. Monte, S.

Nugent, J. R. Dawson, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 362; h) W. A. Nugent, F. W. Hobbs, Jr., *ibid.* 48 (1983) 5364; i) W. A. Nugent, F. W. Hobbs, Jr., *ibid.* 51 (1986) 3376; j) T. Ueyhara, N. Shida, Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 113; k) M. Yamaguchi, M. Tsukamoto, I. Hirao, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1723; l) Y. Inouye, S. Inamasu, M. Ohno, T. Sugita, H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2962; m) H. Hagiwara, T. Akama, A. Okano, H. Uda, *Chem. Lett.* 1989, 2149; n) S. Saito, Y. Hirohara, O. Narahara, T. Moriwake, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4533; o) C. Fang, H. Suemune, K. Sakai, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 4751; p) A. I. Meyers, G. Licini, *ibid.* 30 (1989) 4049; q) M. Yamaguchi, K. Hasebe, S. Tanaka, T. Minami, *ibid.* 27 (1986) 959; r) C. R. Nevill, Jr., P. L. Fuchs, *Synth. Commun.* 20 (1990) 761.

- [4] a) D. Enders, K. Papadopoulos, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4967; b) D. Enders, K. Papadopoulos, B. E. M. Rendenbach, R. Appel, F. Knoch, *ibid.* 27 (1986) 3491; c) D. Enders, B. E. M. Rendenbach, *Tetrahedron* 42 (1986) 2235; d) *Chem. Ber.* 120 (1987) 1223; e) D. Enders, B. E. M. Rendenbach in R. Greengard, T. R. Roberts (Hrsg.): *Enantioselective Synthesis of Bioregulators in Pesticide Science and Biotechnology*, Blackwell, Oxford 1987, S. 17; f) D. Enders, A. S. Demir, B. E. M. Rendenbach, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1731; g) D. Enders, A. S. Demir, H. Puff, S. Franken, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 3795; h) D. Enders, S. Müller, A. S. Demir, *ibid.* 29 (1988) 6437.

- [5] R. D. Little, J. R. Dawson, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2609.

- [6] a) L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* 119 (1984) 1; b) B. M. Trost, *Chem. Soc. Rev.* 11 (1982) 141; c) B. M. Trost, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1; d) W. I. Taylor, A. R. Battersby (Hrsg.): *Cyclopentanoid Terpene Derivatives (Organic Substances of Natural Origin. Vol. 2)*, Dekker, New York 1969.

- [7] A. Köhnes, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1991.

- [8] E. J. Corey, D. Enders, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1337.

- [9] Geeignete Einkristalle wurden bei -20°C aus Petrolether erhalten. Orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (19), $a = 6.005(2)$, $b = 13.958(2)$, $c = 17.282(1)$ Å, $V = 1448.5$ Å³, $M_{\text{ber}} = 325.2$, $Z = 4$, $F(000) = 664$, $\rho_{\text{ber}} = 1.491$ g cm⁻³, $\mu = 30.11$ cm⁻¹ (sphärische Absorptionskorrektur), Enraf-Nonius-Vierkreisdiffraktometer, $\omega/2\theta$ -Scans, 20°C , $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å, Graphitmonochromator), 3336 unabhängige Reflexe ($\pm h + k + l$), davon 2082 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$, $R_m = 0.030$), $\sin \theta / \lambda_{\text{max}} = 0.6$ für Lösung und Verfeinerung. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratommethode unter Verwendung des XTAL2.6-Programmpaketes^[10]. Wasserstoffpositionen berechnet, 173 Parameter verfeinert, $R = 0.053$ ($R_w = 0.048$), Restelektronendichte 0.7 e Å^{-3} . Ein auf 0.004 verfeinerter Enantiopolparameter^[11,12] bestätigt die Richtigkeit der in Abbildung 2 wiedergegebenen absoluten Konfiguration. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55614, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [10] S. R. Hall, J. M. Stewart (Hrsg.): *XTAL2.6 User's Manual*, Universities of Western Australia and Maryland, 1989.

- [11] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 876.

- [12] G. Bernardinelli, H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* 41 (1985) 500.

- [13] a) D. Enders in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis Vol. 3*, Academic, Orlando 1984, S. 275; b) D. Enders, *Chem. Scripta* 25 (1985) 139; c) D. Enders, G. Bachstädter, K. A. M. Kremer, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1522.

- [14] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und passende Spektren (NMR, IR, MS).

- [15] D. Enders, H. Scherer, unveröffentlichte Ergebnisse; H. J. Scherer, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1991.

Kristallstrukturanalyse eines fragmentierbaren *N*-Acylpyridinium-Ions**

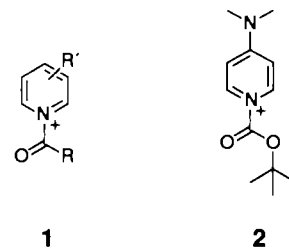
Von Christian Lohse, Sandro Hollenstein und Thomas Laube*

Die Katalyse von Acylierungen durch Pyridine (Einhorn-Verfahren, eine Variante der Schotten-Baumann-Reaktion) wird unter anderem auf die intermediäre Bildung von *N*-

[*] Priv.-Doz. Dr. T. Laube, Dipl.-Chem. C. Lohse, Dipl.-Chem. S. Hollenstein, Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Aus der Diplomarbeit von C. L. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und vom Fonds der Chemischen Industrie (Dozentenstipendium für T. L.) gefördert.

Acylpyridinium-Ionen 1, die dann nucleophil von einem Alkohol oder Amin angegriffen werden, zurückgeführt^[1]. Die Existenz derartiger Ionen wurde durch NMR-Spektroskopie von Olah et al.^[2] und durch eine Kristallstrukturanalyse von Jones et al.^[3] nachgewiesen. Die Molekülstruktur und die Kristallpackung von 2-BF₄, über die hier berichtet wird, lassen Rückschlüsse auf die Ladungsdelokalisierung und die beiden Hauptreaktionen von 2 (nucleophiler Angriff auf das Carbonyl-C-Atom und Fragmentierung) zu.



Bei Versuchen, Kristalle von Salzen des Typs 1-X zu erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, waren wir mit dem nach Guibé-Jampel und Wakselman^[4] hergestellten *N*-Boc-4-dimethylaminopyridinium-tetrafluoroborat 2-BF₄ (einem Reagens zur Übertragung von Boc-Gruppen; Boc = *tert*-Butyloxycarbonyl) erfolgreich: Durch isotherme Destillation mit Acetonitril/Ether bei Raumtemperatur, wobei sich 2 teilweise unter Gasentwicklung vermutlich zu 4-Dimethylaminopyridinium-Tetrafluoroborat zersetzte, erhielten wir Kristalle von 2-BF₄ und vom Zersetzungsprodukt.

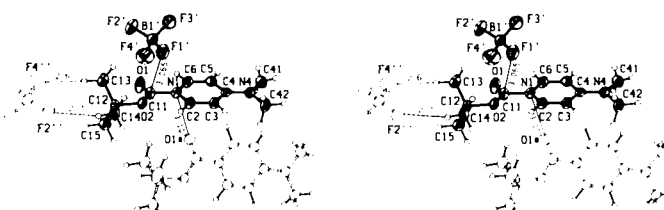


Abb. 1. ORTEP-Stereoezeichnung der Struktur von 2-BF₄ im Kristall. Die Ellipsoide sind auf dem 50%-Niveau gezeichnet, die H-Atome durch Kugeln mit dem Radius 0.1 Å dargestellt. Ein Ionenpaar bildet die asymmetrische Einheit. Symmetrieoperationen: ' = 1 - x, 2 - y, - z; '' = x - 1, y, z - 1; * = x, 1.5 - y, z + 0.5.

Abbildung 1 zeigt die Struktur von 2-BF₄ im Kristall^[5]. Im Kation 2, das formal ein Urethanfragment enthält, sind die Carbonylgruppe, der Pyridinring und die Dimethylaminogruppe nahezu coplanar angeordnet, so daß eine π -Wechselwirkung möglich ist (siehe Tabelle 1). Das *tert*-Butylester-

Tabelle 1. Ausgewählte Abstände [Å], Winkel und Torsionswinkel [°] von 2-BF₄ im Kristall.

C11-N1 1.463(5)	C11-O1 1.191(5)	C11-O2 1.293(5)
O2-C12 1.523(5)	N1-C2 1.367(5)	C2-C3 1.347(5)
C3-C4 1.413(5)	C4-C5 1.421(6)	C5-C6 1.347(6)
C6-N11 1.351(5)	C4-N4 1.346(5)	
O1-C11-N1 119.6(4)	C11-O2-C12 121.1(3)	C11-N1-C2 122.3(4)
O1-C11-O2 130.9(4)	O2-C12-C13 109.7(3)	C11-N1-C6 118.1(4)
N1-C11-O2 109.5(4)	O2-C12-C14 100.4(3)	C2-N1-C6 119.6(4)
	O2-C12-C15 108.0(4)	
O1-C11-O2-C12 - 2.5(7)	O1-C11-N1-C2 - 176.7(4)	C3-C4-N4-C41 + 179.9(5)
C11-O2-C12-C13 - 50.9(5)	O1-C11-N1-C6 + 3.0(6)	C3-C4-N4-C42 + 4.1(6)
C11-O2-C12-C14 - 167.6(4)	O2-C11-N1-C2 + 3.3(6)	C5-C4-N4-C41 - 0.9(7)
C11-O2-C12-C15 + 73.0(5)	O2-C11-N1-C6 - 177.0(4)	C5-C4-N4-C42 - 176.7(4)