

Tetracyanäthylen reagiert mit (1) bei 20 °C zum Cyclobutan-derivat (2). Die beim Zusammensehen der Reaktionspartner in Benzol kurzzeitig auftretende blutrote Färbung deutet auf eine vorgelagerte  $\pi$ -Komplex-Bildung. Die thermische Isomerisierung von (2) in ein dem Amid (5) entsprechendes Substitutionsprodukt gelingt nicht. Bei längerem Stehen in [D<sub>6</sub>]-DMSO nimmt die Intensität der Cyclopropylprotonen-Signale ab, was auf eine Umlagerung des (6) analogen Carbeniumionen-Dipols schließen lässt.

Mit Diphenylketen reagiert (1) sehr viel langsamer als mit Tosyliosocyanat. Aus einem Vergleich mit entsprechenden Cycloadditionen an Enoläther<sup>[5]</sup> folgt: der Cyclopropylrest begünstigt, im Verhältnis zur stärker mesomer wirkenden R—O-Gruppe, Cycloadditionen mit polarem Übergangszustand eher als solche mit synchronem Verlauf.

Über eine Simmons-Smith-Reaktion [CH<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, Zn(Cu)] erhält man aus (1) in mäßiger Ausbeute das interessante 1,1-Dicyclopropylcyclopropan (4), das gaschromatographisch abgetrennt werden kann [<sup>1</sup>H-NMR:  $\tau \approx 8.95$  (m/2H an C<sup>1'</sup> u. C<sup>1''</sup>);  $\approx 9.8$  (m/8H an C<sup>2'</sup>, C<sup>3'</sup>, C<sup>2''</sup>, C<sup>3''</sup>); 10.0 (s/4H an C<sup>2</sup> u. C<sup>3</sup>)].

Eingegangen am 1. September 1969 [Z 85]

[\*] Doz. Dr. F. Effenberger und cand. chem. W. Podszun  
Institut für Organische Chemie der Universität  
7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 14/16

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[2] Zusammenfassung: D. Bethell u. V. Gold: Carbonium Ions. Academic Press, New York 1967; M. Hanack u. H. J. Schneider, Angew. Chem. 79, 709 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 702 (1967); N. C. Deno, Progr. physic. org. Chem. 2, 129 (1964).

[3] S. A. Sherrod u. R. G. Bergman, J. Amer. chem. Soc. 91, 2115 (1969); M. Hanack u. T. Bässler, ibid. 91, 2117 (1969).

[4] R. Breslow in P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Bd. 1, Interscience, New York 1963, Kap. 4.

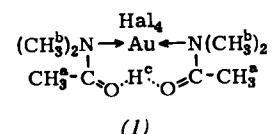
[5] R. Huisgen, L. Feiler u. G. Binsch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 753 (1964); Tetrahedron Letters 1968, 4497; F. Effenberger, Angew. Chem. 81, 386 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 306 (1969), dort weitere Lit.

## Hydrogen-tetrahalogenobis(*N,N*-dimethylacetamid)aurate(III)

Von M. Ziegler, P. Barth und H. Winkler [\*]

In wässrigen Lösungen ( $\geq$  8-proz.) von Hydrogen-tetrahalogenauraten(III) entstehen mit *N,N*-Dimethylacetamid (DMA) schwerlösliche, kristalline Komplexe: H[AuCl<sub>4</sub>(DMA)<sub>2</sub>] (1a), gelb, Fp = 66 °C; H[AuBr<sub>4</sub>(DMA)<sub>2</sub>] (1b), dunkelrot, Fp = 79 °C. Diese Addukte sind außer in Wasser oder Alkoholen im Gegensatz zu den Ausgangsverbindungen H[AuHal<sub>4</sub>] auch in aliphatischen Halogenkohlenwasserstoffen sehr gut löslich und können damit extrahiert werden.

Die neuen Verbindungen entsprechen nach Elementaranalyse, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Formel (1).



Da im IR-Spektrum oberhalb 3000 cm<sup>-1</sup> keine Banden registriert werden, ist eine Protonenkoordination am Stickstoff, wie z.B. im Ammoniumsalz [HN(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>][AuCl<sub>4</sub>] mit  $\nu_{\text{NH}} = 3150 \text{ cm}^{-1}$  ([DN(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>][AuCl<sub>4</sub>],  $\nu_{\text{ND}} = 2395 \text{ cm}^{-1}$ ), unwahrscheinlich. Hingegen deuten bis auf 200 cm<sup>-1</sup> verbreiterte Banden um 812 cm<sup>-1</sup> auf Brückenzufrequenzen eines Protons entsprechend —CO . . . H — OC — [11]. Die Formulierung (1) wird durch das Intensitätsverhältnis der <sup>1</sup>H-NMR-Signale H<sup>a</sup>:H<sup>b</sup>:H<sup>c</sup> = 6:12:1 ( $\text{H}^{\text{c}}$ :Acetamid = 1:2) bestätigt; die  $\delta_{\text{H}^{\text{c}}}$ -Werte (CDCl<sub>3</sub>; TMS als externer Stan-

dard) sind mit —17.45 [(1a)] bzw. —17.05 ppm [(1b)] Extremwerte innerhalb der zu erwartenden diamagnetischen Verschiebungen.

Lösungsmittelreaktionen der Verbindungen (1) mit aliphatischen Halogenkohlenwasserstoffen, z.B. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, sind an einer Verringerung ausschließlich der  $\delta_{\text{H}^{\text{c}}}$ -Werte durch konkurrierenden Protonenaustausch zu erkennen; dabei steigt  $\delta_{\text{H}^{\text{c}}}$ (Methylen) von —1.88 auf etwa —10 ppm an.

Eingegangen am 15. September 1969 [Z 96]

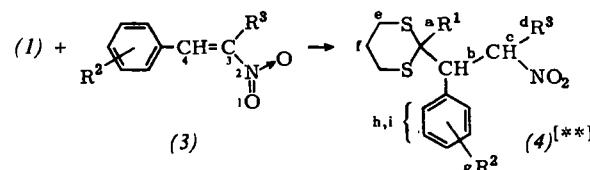
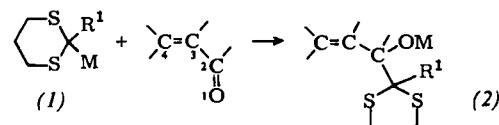
[\*] Prof. Dr. M. Ziegler, Dipl.-Chem. P. Barth und Dr. H. Winkler  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] R. G. Sinclair, A. F. McKay u. R. N. Jones, J. Amer. chem. Soc. 74, 2570 (1952).

## 1,4-Addition von 2-Lithium-1,3-dithianen an substituierte $\omega$ -Nitrostyrole

Von D. Seebach und H. F. Leitz [\*]

Metallierte 1,3-Dithiane (1) [M = Li, Mg, Mg/Cu<sup>I</sup>, Zn, Cd], die sich als nucleophile Acylierungsmittel bewährt haben<sup>[1]</sup>, addieren sich an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen ausschließlich in 1,2-Stellung zu (2) [1b, 2].



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	(4) [3]	
			Ausb. (%) [a]	Fp (°C)
(a)	H	4-CH <sub>3</sub> O	H	25
(b)	H	2,5-(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> -4-CH <sub>3</sub>	H	90
(c)	H	4-CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	50
(d)	H	2,5-(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> -4-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	70
(e)	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> O	H	25
(f)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> O	H	90
(g)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2,5-(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>	H	72

[a] Ausbeuten nicht in allen Fällen optimiert.

Wir fanden jetzt, daß bei langsamer Zugabe der Nitrostyrole (3) zu den 2-Li-1,3-dithianen (1) (beide in THF, —78 °C) 1,4-Addition eintritt: nach der Hydrolyse isolierten wir die  $\beta$ -nitroalkylierten 1,3-Dithiane (4). Die Struktur der Produkte (4)<sup>[3]</sup> wurde chemisch (Elementaranalyse, Herstellung von optisch aktivem (4)<sup>[4]</sup> und Reduktion zu primären Aminen) und spektroskopisch bewiesen; im IR-Spektrum sind keine C=N-, O—H- oder N—H-Absorptionen vorhanden. Es folgen <sup>1</sup>H-NMR-Daten<sup>[3]</sup> (in CDCl<sub>3</sub>, TMS als interner Standard, 60 MHz) für zwei Beispiele: (4a),  $\tau = 2.78$  und 3.14 (H<sup>b,i</sup>/2d), J<sub>hi</sub> = 8.5 Hz;  $\tau = 4.92$  (H<sup>c</sup>/dd), J<sub>cd</sub> = 13 Hz, J<sub>bc</sub> = 5.5 Hz;  $\tau = 5.28$  (H<sup>d</sup>/dd), J<sub>bd</sub> = 9 Hz;  $\tau = 5.72$  (H<sup>a</sup>/d), J<sub>ab</sub> = 7.5 Hz;  $\tau = 6.14$  (H<sup>b</sup>/ddd);  $\tau = 6.22$  (3 H<sup>g</sup>/s);  $\tau = 7.2$  (4 H<sup>e</sup>/br. m);  $\tau = 8.4$  (2 H<sup>f</sup>/br. m). (4c),  $\tau = 4.76$  (H<sup>c</sup>/dq), J<sub>bc</sub> = 9 Hz, J<sub>cd</sub> = 6.5 Hz;  $\tau = 5.52$  (H<sup>a</sup>/d), J<sub>ab</sub> = 6 Hz;  $\tau = 6.58$  (H<sup>b</sup>/dd);  $\tau = 8.35$  (3 H<sup>d</sup>/d); restliche Signale etwa wie bei (4a).

Die 1,4-Addition halten wir für ungewöhnlich, weil 1. die Nitrostyrole wie andere Oxidationsmittel die Li-Dithiane radikalisch dimerisieren könnten<sup>[1b]</sup>; 2. hohe Ausbeuten bei

1,4-Additionen an Nitroolefine nur mit stark CH-aciden Verbindungen erreicht werden [5a]; 3. bei Mg-, Zn- und Cd-Alkyl- und -Aryl-Verbindungen die konkurrierende 1,2-Addition die Ausbeuten verringert [5b]; 4. gerade Organo-lithium-Verbindungen allgemein die 1,2-Addition an  $\alpha,\beta$ -un-sättigte Elektrophile bevorzugen, was in diesem Fall zu Hydroxylaminen führen würde [5c].

Eingegangen am 15. September 1969 [Z 101b]

[\*] Priv.-Doz. Dr. D. Seebach und Dipl.-Chem. H. F. Leitz  
Institut für Organische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe, Richard-Wilstätter-Allee

[\*\*] Die Buchstaben in dieser Formel dienen zur Kennzeichnung der Protonen.

[1] a) D. Seebach, Angew. Chem. 81, 690 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 639 (1969); b) Synthesis 1, 17 (1969).

[2] Acrylnitril wird von Li-Dithianen polymerisiert.

[3] In den Rohprodukten der Addition an Nitropropene ( $\beta$ ),  $R^3 = \text{CH}_3$ , lassen sich zwei Diastereomere nachweisen (NMR); die angegebenen Daten gelten jeweils für die bei der Reinigung (Umkristallisation, Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$ ) isolierte Form.

[4] Vgl. D. Seebach, H. Dörr, B. Bastani und V. Ehrig, Angew. Chem. 81, 1002 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Nr. 12 (1969).

[5] a) V. V. Perekalin et al., Usp. Chim. 24, 613 (1955) [Übersicht]; Doklady Akad. Nauk SSSR 112, 441 (1957); A. S. Polyan-skaya, Uch. Zap. Leningr. Gos. Ped. Inst. 160, Pt. 1, 53 (1959); Chem. Abstr. 50, 159 (1959); 51, 13866 (1960); 57, 16590 (1962); H. Feuer u. R. Miller, J. org. Chemistry 26, 1349 (1961); E. B. Hodge, US-Pat. 3024232 (1962); Chem. Abstr. 57, 11046 (1962); b) E. P. Kohler u. J. F. Stone, J. Amer. chem. Soc. 52, 761 (1930); G. D. Buckley u. E. Ellery, J. chem. Soc. (London) 1947, 1494, 1497; Brit. Pat. 571804 (1945); Chem. Abstr. 41, P 4508; J. Michel u. E. Henry-Basch, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. C 262, 1274 (1966); c) P. Buck u. G. Köbrich, Tetrahedron Letters 1967, 1563.

## Röntgenstrukturanalyse und absolute Konfiguration von (+)-1-m-Brombenzoyl-4-methyl-azetidin-2-on

Von E. F. Paulus, D. Kobelt und H. Jensen [\*]

Optisch aktive  $\beta$ -Lactame lassen sich durch Trennung ihrer racemischen Gemische in die Antipoden gewinnen [1]. So ergibt rac. 4-Methylazetidin-2-on,  $F_p = -12.4^\circ\text{C}$ , die Enantiomeren vom  $F_p = +26.7^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{25} = +$  bzw.  $-8.22^\circ$  (Schmelze). Die linksdrehende Form geht bei der Hydrolyse in (*S*)-(+) $\beta$ -Aminobuttersäure [2] über, so daß dem (–)-4-Methylazetidin die (*S*)-Konfiguration zuzuordnen ist [3]. Bei einer röntgenographischen Bestimmung der sterischen Verhältnisse am  $\beta$ -Lactamring wollten wir zugleich die absolute Konfiguration bestätigen.

Hierzu war es nötig, ein anomal streuendes Atom (für MoK $\alpha$ -Strahlung) in das Molekül einzuführen. Das gelang durch Acylieren des (–)-4-Methylazetidinons mit *m*-Brombenzoylchlorid in Äthyldiisopropylamin. (+)-1-*m*-Brombenzoyl-4-methyl-azetidin-2-on,  $F_p = 88^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{25} = +255.0^\circ$  ( $c = 3 \text{ g}/100 \text{ ml}$ ; Methanol), kristallisiert in der Raumgruppe  $P_{2}12_12_1$  mit  $a = 11.86 \pm 0.01$ ,  $b = 9.41 \pm 0.01$ ,  $c = 9.80 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ ;  $d_{\text{exp}} = 1.63$ ,  $d_{\text{exp}} = 1.61 \text{ g/cm}^3$  (Schwemmethode).

Die Intensitäten der Röntgenreflexe konnten wir mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer [7] messen. Von 1834 Reflexen hatten 643 einen statistischen Meßfehler  $< 10\%$ , 505 Fehler zwischen 10 und 50%; mit diesen 1148 Reflexen wurde die Strukturanalyse durchgeführt.

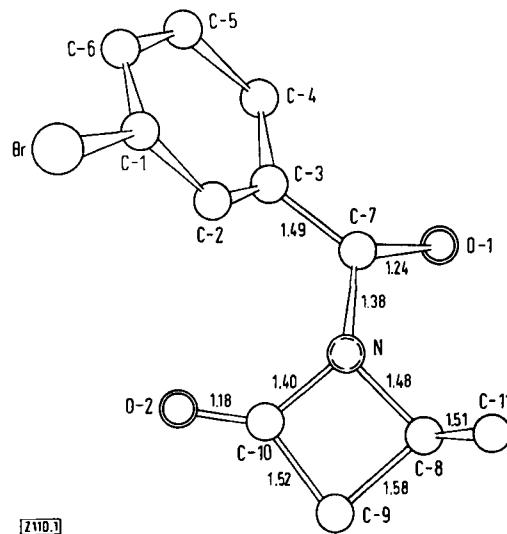
Die Schweratom-Methode diente zur Bestimmung der Phasen für die Fouriersynthese der Elektronendichte. Eine Komplikation war dabei, daß die x-Koordinate des Bromatoms ungefähr 0.5 beträgt. Bei der ersten Fouriersynthese traten deshalb beide Molekülkonfigurationen gleichzeitig auf.

Die Atomparameter der beiden Konfigurationen wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate (Voll-Matrix) verfeinert. Der R-Faktor ( $R = [(\sum w(|F_0| - |F_c|)^2)/(\sum w$

$|F_0|)^2)]^{1/2}$ ) beträgt für die (*S*)-Konfiguration 6.05 und für die (*R*)-Konfiguration 7.49 %. Nach Hamilton [4] ist so die Wahrscheinlichkeit für die (*S*)-Konfiguration größer als 99.9 %. Der Unterschied der R-Faktoren der beiden Konfigurationen ist also außergewöhnlich groß [4, 5]. Damit ist die (*S*)-Konfiguration röntgenographisch bewiesen.

Die Abbildung zeigt eine Projektion des Moleküls auf die „beste“ Ebene des  $\beta$ -Lactamrings. Der Stickstoff des viergliedrigen Ringes ist nur  $0.08 \text{ \AA}$  über der Ebene C-7—C-8—C-10, was bedeutet, daß die Bindung N—C-7 um  $7.7^\circ$  aus der Ebene N—C-8—C-10 herausgedreht ist. Die Ebenen N—C-9—C-10 und N—C-8—C-9 schließen einen Winkel von  $2.1^\circ$  ein. Dieses geringfügige Abweichen des viergliedrigen Ringes von der Planarität ist aber in der Nähe der Signifikanzgrenze (durchschnittliche Standardabweichung von Bindungswinkel:  $0.8^\circ$ ). Mit der „besten“ Ebene durch C-3—C-7—O-1—N schließt der  $\beta$ -Lactamring einen Winkel von  $18^\circ$ , der Benzolring einen Winkel von  $41^\circ$  ein. Lactamring und Benzolring sind um  $56^\circ$  gegeneinander geneigt.

Das Abweichen des Moleküls von der resonanzbegünstigten ebenen Form scheint sterisch bedingt zu sein: Das Wasserstoffatom an C-2 nähert sich O-2 bis auf  $2.75 \text{ \AA}$ , dasjenige an C-4 O-1 bis auf  $2.71 \text{ \AA}$ ; hingegen ist die Summe der van-der-Waals-Radien in beiden Fällen  $2.7 \text{ \AA}$ .



In der Abbildung sind einige charakteristische Abstände (in Å) wiedergegeben (durchschnittliche Standardabweichung:  $0.015 \text{ \AA}$ ). Besonders auffällig ist der große Abstand zwischen C-8 und C-9. Dies wurde auch bei einem anderen  $\beta$ -Lactam beobachtet [6]. Der Abstand C-10—O-2 ist für eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung außergewöhnlich klein, was auch die Carbonylvalenzschwingung bei  $5.62 \mu\text{m}$  erkennen läßt.

Eingegangen am 2. Oktober 1969 [Z 110]

[\*] Dr. E. F. Paulus, Dipl.-Math. D. Kobelt und Dr. H. Jensen  
Farbwerke Hoechst AG  
623 Frankfurt/Main 80, Postfach 800320

[1] H. Bestian u. H. Jensen, Vortrag auf der GDCh-Hauptversammlung, Hamburg 1969.

[2] K. Balenovic, D. Cerar und Z. Fuks, J. chem. Soc. (London) 1952, 3316.

[3] K. D. Kampe, unveröffentlicht.

[4] W. C. Hamilton, Acta crystallogr. 18, 502 (1965).

[5] J. A. Ibers u. W. C. Hamilton, Acta crystallogr. 17, 781 (1964).

[6] J. L. Luche, H. B. Kagan, R. Parthasarathy, G. Tsoucaris, C. de Rango u. C. Zeitwer, Tetrahedron 24, 1275 (1968).

[7] Nach W. Hoppe. — Wir danken der Fa. Siemens, Karlsruhe, für die Bereitstellung des Gerätes.