

Tetracyanäthylen reagiert mit (1) bei 20 °C zum Cyclobutan-derivat (2). Die beim Zusammengeben 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 Carboniumionen-Dipols schließen läßt.

Mit Diphenylketen reagiert (1) sehr viel langsamer als mit Tosylisocyanat. 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>I<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 C1' u. C1''),  $\approx 9.8$  (m/8H an C2', C3', C2'', C3''); 10.0 (s/4H an C2 u. C3)].

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. phys. 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.

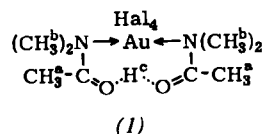
[5] R. Huisgen, L. Feiler u. G. Binsch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 753 (1964); Tetrahedron Letters 1968, 4497; F. Effenberger, Angew. Chem. 81, 386 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 306 (1969), dort weitere Lit.

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

Von M. Ziegler, P. Barth und H. Winkler<sup>[\*]</sup>

In wäßrigen Lösungen ( $\geq 8$ -proz.) von Hydrogen-tetrahalogenauraten(III) entstehen mit N,N-Dimethylacetamid (DMA) schwererlösliche, 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  $\nu_{\text{NH}} = 3150$  cm<sup>-1</sup> ([DN(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>][AuCl<sub>4</sub>],  $\nu_{\text{ND}} = 2395$  cm<sup>-1</sup>), unwahrscheinlich. Hingegen deuten bis auf 200 cm<sup>-1</sup> verbreiterte Banden um 812 cm<sup>-1</sup> auf Brückenfrequenzen eines Protons entsprechend  $-\text{CO} \cdots \text{H} \cdots \text{OC}-$  [1]. 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 (H<sup>c</sup>: Acetamid = 1 : 2) bestätigt; die  $\delta_{\text{H}^c}$ -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  $\delta_{\text{H}^c}$ -Werte durch konkurrierenden Protonenaustausch zu erkennen; dabei steigt  $\delta_{\text{H}}$ (Methylen) von -1.88 auf etwa -10 ppm an.

Eingegangen am 15. September 1969 [Z 96]

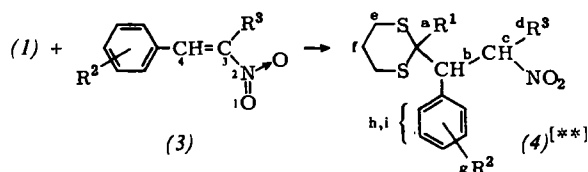
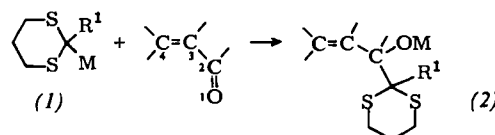
[\*] Prof. Dr. M. Ziegler, Dipl.-Chem. P. Barth und  
Dr. H. Winkler  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

[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<sup>[\*]</sup>

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)<sup>[1b,2]</sup>.



	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	89.6–91.0
(b)	H	2,5-(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> -4-CH <sub>3</sub>	H	90	143.1–144.2
(c)	H	4-CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	50	132.8–134.2
(d)	H	2,5-(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> -4-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	70	155.0–156.1
(e)	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> O	H	25	81.0–82.0
(f)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> O	H	90	93.1–94.2
(g)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2,5-(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>	H	72	138.2–139.2

[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<sup>[5a]</sup>; 3. bei Mg-, Zn- und Cd-Alkyl- und -Aryl-Verbindungen die konkurrierende 1,2-Addition die Ausbeuten verringert<sup>[5b]</sup>; 4. gerade Organolithium-Verbindungen allgemein die 1,2-Addition an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Elektrophile bevorzugen, was in diesem Fall zu Hydroxylaminen führen würde<sup>[5c]</sup>.

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-Willstätter-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 (3),  $R^3 = CH_3$ , lassen sich zwei Diastereomere nachweisen (NMR); die angegebenen Daten gelten jeweils für die bei der Reinigung (Umkristallisation, Chromatographie an  $Al_2O_3$  oder  $SiO_2$ ) 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. Perevalin et al., *Usp. Chim.* 24, 613 (1955) [Übersicht]; *Doklady Akad. Nauk SSSR* 112, 441 (1957); A. S. Polyanskaya, *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. hebd. 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<sup>[\*]</sup>

Optisch aktive  $\beta$ -Lactame lassen sich durch Trennung ihrer racemischen Gemische in die Antipoden gewinnen<sup>[1]</sup>. So ergibt rac. 4-Methylazetidin-2-on,  $F_p = -12.4^\circ C$ , die Enantiomeren vom  $F_p = +26.7^\circ C$ ,  $[\alpha]_D^{25} = +$  bzw.  $-8.22^\circ$  (Schmelze). Die linksdrehende Form geht bei der Hydrolyse in (*S*)-(+)- $\beta$ -Aminobuttersäure<sup>[2]</sup> über, so daß dem (–)-4-Methylazetidinon die (*S*)-Konfiguration zuzuordnen ist<sup>[3]</sup>. 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 Äthyl-diisopropylamin. (+)-1-*m*-Brombenzoyl-4-methyl-azetidin-2-on,  $F_p = 88^\circ C$ ,  $[\alpha]_D^{25} = +255.0^\circ$  ( $c = 3$  g/100 ml; Methanol), kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit  $a = 11.86 \pm 0.01$ ,  $b = 9.41 \pm 0.01$ ,  $c = 9.80 \pm 0.01$  Å;  $Z = 4$ ;  $d_{20} = 1.63$ ,  $d_{exp} = 1.61$  g/cm<sup>3</sup> (Schwebemethode).

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

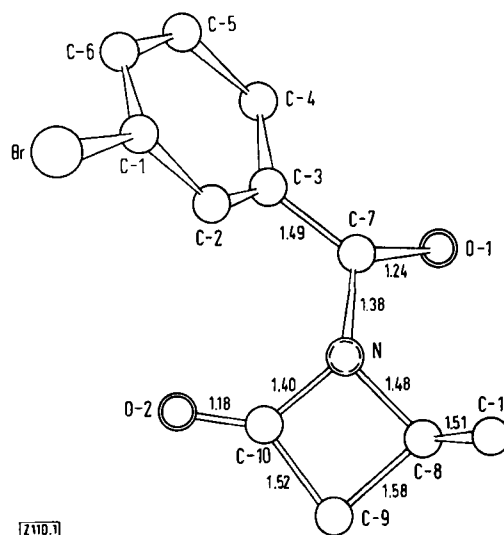
Die Schweratom-Methode diente zur Bestimmung der Phasen für die Fouriersynthese der Elektronendichte. Eine Komplikation war dabei, daß die x-Koordinate des Bromatoms ungefähr 0.5 beträgt. Bei der ersten Fouriersynthese traten deshalb beide Molekülkonfigurationen gleichzeitig auf.

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

$|F_o|$   $|F_c|$ )<sup>1/2</sup> beträgt für die (*S*)-Konfiguration 6.05 und für die (*R*)-Konfiguration 7.49%. Nach Hamilton<sup>[4]</sup> ist so die Wahrscheinlichkeit für die (*S*)-Konfiguration größer als 99.9%. Der Unterschied der R-Faktoren der beiden Konfigurationen ist also außergewöhnlich groß<sup>[4,5]</sup>. 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 Å 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 Bindungswinkeln:  $0.8^\circ$ ). 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 Å, dasjenige an C-4 O-1 bis auf 2.71 Å; hingegen ist die Summe der van-der-Waals-Radien in beiden Fällen 2.7 Å.



In der Abbildung sind einige charakteristische Abstände (in Å) wiedergegeben (durchschnittliche Standardabweichung: 0.015 Å). Besonders auffällig ist der große Abstand zwischen C-8 und C-9. Dies wurde auch bei einem anderen  $\beta$ -Lactam beobachtet<sup>[6]</sup>. Der Abstand C-10–O-2 ist für eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung außergewöhnlich klein, was auch die Carbonylvalenzschwingung bei 5.62  $\mu m$  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. Zeiler, *Tetrahedron* 24, 1275 (1968).

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