

IBrCl[⊖] (9.0 Å) und ICl₂[⊖] (8.7 Å, gleiche Länge wie AuBr₂[⊖]) entstehen keine t-, η- oder ζ-Strukturen, sondern α- und β'-Phasen^[5]. Der kleinste Au...S-Abstand in t-(ET)₂Au(CN)₂ ist mit 3.809 Å wesentlich kürzer als in β-(ET)₂AuI₂ (> 4.1 Å; van-der-Waals-Abstand 4.0 Å). In t-(ET)₂AuBr₂ ist der kleinste S...Br-Abstand (3.541 Å) erheblich kürzer als der van-der-Waals-Abstand (3.8 Å). Das Zellvolumen der twist-Phasen ist – anders als bei den β-Phasen – keine Funktion der Anionenlänge. t-(ET)₂AuBr₂ hat ein um 17 Å³ größeres Zellvolumen als t-(ET)₂Au(CN)₂, obwohl das Anion AuBr₂[⊖] ca. 5% kürzer ist als Au(CN)₂[⊖]. Die nur gelegentlich wachsende η-Phase mit vier ET-Molekülen in der Elementarzelle und einer ebenfalls gestuften ET-Abfolge in Richtung der b-Achse ist nicht supraleitend^[7].

Experimentelles

Et₄NAu(CN)₂ wurde aus AuCN und Et₄NCN (Molverhältnis 1:1) in THF dargestellt und (mit Et₂O) als farblose Kristalle (Fp = 89°C) gefällt (Ausbeute 92%). Elektrokristallisation: In Gegenwart von neutralem ET (2·10⁻³ mol/L) und Et₄NAu(CN)₂ (13·10⁻³ mol/L) wurde mit 0.5 µA/cm² Stromdichte (Elektrodenpotential 0.5 V) in 30 mL THF an Platinelektroden galvanostatisch oxidiert. Stromausbeute 90%. Nach 5 d wurden verzerrt sechseckige Plättchen der η-Phase gemeinsam mit sägähnlichen Stäbchen (maximal 2.45 × 0.43 × 0.25 mm³) der t-Phase erhalten.

Eingegangen am 30. April,
ergänzte Fassung am 27. Mai 1986 [Z 1753]

CAS-Registry-Nummern:

ET: 66946-48-3 / t-(ET)₂Au(CN)₂: 101897-58-9 / t-(ET)₂AuBr₂: 101897-60-3 / nBu₄NAu(CN)₂: 42523-89-7 / nBu₄NAuBr₂: 50481-01-1.

- [1] E. Amberger, H. Fuchs, K. Polborn, *Angew. Chem.* 97 (1985) 968; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 968.
- [2] C. P. Heidmann, H. Veith, K. Andres, H. Fuchs, K. Polborn, E. Amberger, *Solid State Commun.* 57 (1986) 161.
- [3] E. Amberger, K. Polborn, H. Fuchs, *Angew. Chem.* 98 (1986) 749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) Nr. 8.
- [4] R. P. Shibaeva, V. F. Kaminskii, E. B. Yagubskii, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 119 (1985) 361.
- [5] P. C. W. Leung, T. J. Emge, A. J. Schulz, M. A. Beno, K. D. Carlson, H. H. Wang, M. A. Firestone, J. M. Williams, *Solid State Commun.* 57 (1986) 93.
- [6] H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, G. Saito, M. Tokumoto, H. Anzai, T. Ishiguro, *Chem. Lett.* 1986, 89.

[7] Kristalldaten (27°C) von η-(ET)₂Au(CN)₂: Raumgruppe C2/c, Z=4, a=36.517(7), b=4.254(1), c=22.117(4) Å, α=90.00(2), β=111.38(2), γ=90.00(2)°, V=3199.3 Å³. E. Amberger, H. Fuchs, K. Polborn, unveröffentlicht.

[8] Vierkreisdiffraktometer CAD4, Enraf-Nonius, 27°C, MoKα-Strahlung, Graphit-Monochromator. a) Kristalldaten von t-(ET)₂Au(CN)₂: Raumgruppe P2₁/n, Z=2, a=7.912(3), b=6.714(1), c=30.919(4) Å, α=90.00(1), β=91.20(3), γ=90.00(3)°, V=1642.1 Å³, ρ_{ber.}=2.060 g cm⁻³, ω-2θ-Scans im Bereich 1.0° ≤ θ ≤ 30°, 2955 unabhängige Intensitäten. Datenreduktion mit Lorentz- und Polarisationskorrektur. Empirische Absorptionskorrektur (μ=54.72 cm⁻¹), R=0.038, R_w=0.047 definiert durch R_w=[Σw(|F_o|-|F_c|)²/Σw|F_o|²]^{0.5}, w=1, für 2094 beobachtete Reflexe I ≥ 3σ(I) und 190 verfeinerte Parameter. - b) Kristalldaten von t-(ET)₂AuBr₂: Raumgruppe P2₁/n, Nichtstandardaufstellung von P2₁/c, Z=2, a=7.816(3), b=6.708(2), c=31.708(5) Å, α=90.01(2), β=93.48(2), γ=90.00(3)°, V=1659.4 Å³, ρ_{ber.}=2.254 g cm⁻³, ω-2θ-Scans im Bereich 1 ≤ θ ≤ 25°, 2496 unabhängige Intensitäten. Empirische Absorptionskorrektur (μ=77.97 cm⁻¹), 8ψ-Scans im θ-Bereich mit 5.23 ≤ θ ≤ 13.2°. R=0.050 und R_w=0.067 (R_w=[Σw(|F_o|-|F_c|)²/Σw|F_o|²]^{0.5}, w=1 für F < Threshold, w=(Threshold/F)² für F ≥ Threshold; Threshold=479.9) für 1903 beobachtete

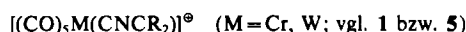
Reflexe I ≥ 3σ(I) und 181 verfeinerte Parameter. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51944, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [9] H. Kobayashi, R. Kato, T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, T. Enoki, H. Inokuchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 107 (1984) 33.
- [10] S. S. P. Parkin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 119 (1985) 357.
- [11] H. H. Wang, M. A. Beno, U. Geiser, M. A. Firestone, K. S. Webb, L. Nuñez, G. W. Crabtree, K. D. Carlson, J. M. Williams, L. J. Azevedo, J. F. Kwak, J. E. Schirber, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2465.
- [12] Elektrische Leitfähigkeit von t-(ET)₂Au(CN)₂ bei Raumtemperatur: σ=0.005–0.006 (Ω cm)⁻¹, Energielücke Δ=1825 K=0.16 eV.

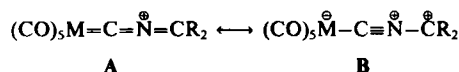
Ein Isocyanid-Radikal als Komplexligand**

Von Friedrich Seitz, Helmut Fischer*, Jürgen Riede, Thomas Schöttle und Wolfgang Kaim

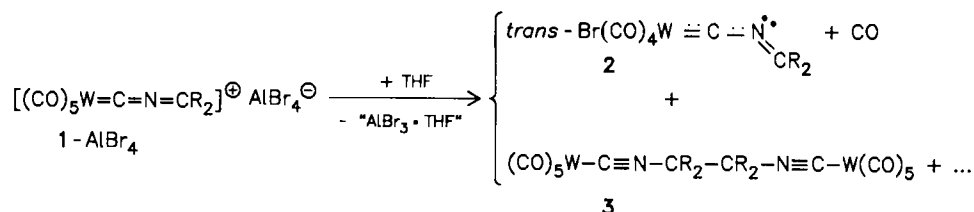
Der CNCR₂-Ligand in Komplexen des Typs [L_nM(CNCR₂)][⊖] ist strukturell außergewöhnlich flexibel. In den Pentacarbonyl-Kationen



ist das M–C–N–C-Fragment nahezu linear^[1]; diese Kationen lassen sich am besten als Hybride der Grenzstrukturen A und B beschreiben.



Die Erhöhung der Rückbindungsfähigkeit des Carbonylmetallfragments bei M=W durch Austausch der trans-CO-Gruppe gegen den schwachen π-Donor Br[⊖] führt zu einer drastischen Veränderung der Bindungsverhältnisse. Bei 2 ist der CNCR₂-Ligand stark gewinkelt (C–N–C-Winkel: 135.4° für CR₂=9-Xanthenyliden=C(C₆H₄)₂O), und der W–C-Abstand liegt in dem für Komplexe mit einer formalen W–C-Dreifachbindung typischen Bereich^[2].



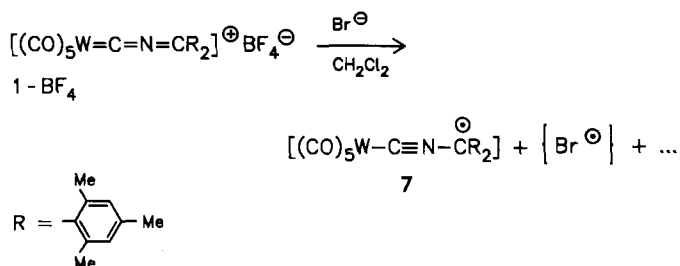
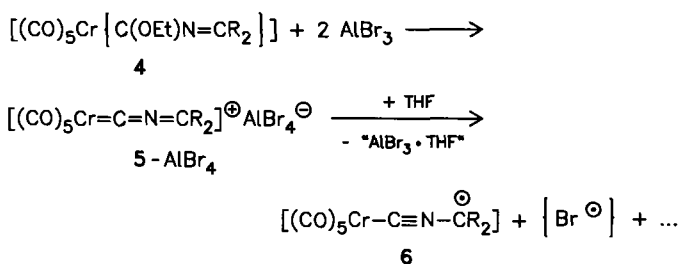
Bei der Darstellung von 2 entstehen als Produkte einer reduktiven Dimerisierung von 1 zusätzlich die zweikernigen Diisocyanid-Komplexe 3. Die Produktverteilung 2/3 ist sehr stark von den Reaktionsbedingungen abhängig – ein erster Hinweis auf paramagnetische Zwischenstufen. Für den Fall R=Mesityl gelang es uns nun, eine solche radikalische Zwischenstufe zu isolieren und zu charakterisieren.

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Fischer, Dr. F. Seitz, J. Riede, Dr. T. Schöttle
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Priv.-Doz. Dr. W. Kaim
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Metallheterocumulene, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 5. Mitteilung: [9].

Der Komplex **5**-AlBr₄, darstellbar aus **4** und AlBr₃ in CH₂Cl₂^[3], reagiert bei Raumtemperatur in CH₂Cl₂ mit Tetrahydrofuran (THF) in 30 min zum neutralen, paramagnetischen Isocyanid-Komplex **6**^[4].



Die Reduktion von **5**-AlBr₄ ist reversibel, wie cyclovoltammetrische Messungen bestätigen ($E_p = +0.58$ V gegen ges. Ag⁺/AgCl, -30°C , 0.3 M NBu₄BF₄ in CH₂Cl₂).

Die violette Verbindung **6** ist erstaunlich beständig: Die Kristalle sind bei Raumtemperatur unter Stickstoff tagelang haltbar. Aus der Analyse des ESR-Spektrums (Abb. 1) und einem Vergleich mit Literaturdaten^[5] folgt, daß das ungepaarte Elektron weitgehend im CNC(Mesityl)₂-Liganden lokalisiert ist. Die Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 2)

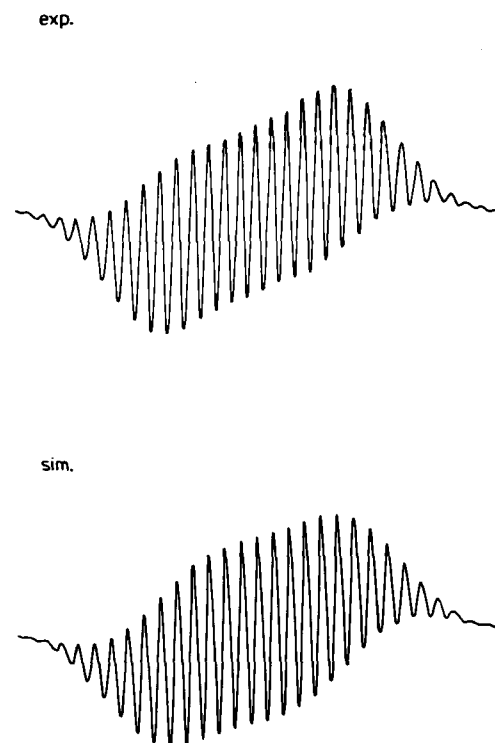
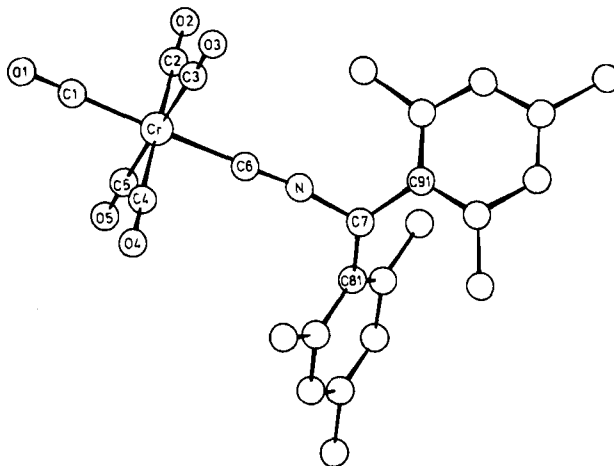


Abb. 1. ESR-Spektrum von **6** bei Raumtemperatur in Hexan (oben) und simuliertes Spektrum (unten; $a(^{14}\text{N}) = 5.60$ G, $a(\text{H})^{\text{Mesityl}} = 2.30$ G, $a(\text{H})^{\text{C}^{\alpha}} = a(\text{H})^{\text{H}^{\alpha}} = 1.15$ G; 0.77 G Linienbreite).

bestätigt, daß es sich bei **6** um einen Isocyanid-Komplex mit für diesen Verbindungstyp charakteristischen Cr-C-, C-N- und N-C-Bindungslängen handelt^[6]. Der C-N-C-Winkel von 171.2° ähnelt den Werten, die bei $(\text{CO})_5\text{Cr-C}\equiv\text{N-C}\equiv\text{N}$ (168.5°)^[7] und $(\text{CO})_5\text{Cr-C}\equiv\text{N-C}\equiv\text{Co}_3(\text{CO})_9$ (176.0°)^[8] gefunden wurden. Das C7-Atom ist nahezu planar koordiniert, die Winkelsumme beträgt 348.3° . Die beiden Mesitylebenen bilden mit der C81-C7-C91-Ebene Winkel von 31.9° bzw. 64.4° . Die Stabilität dieses Diarylmethyl(isocyan)radikal-Komplexes dürfte somit auf die starke sterische Abschirmung von C7 durch die *o*-Methyl-Substituenten zurückzuführen sein.



Die in Schema 1 zusammengefaßte Reaktionssequenz ist somit ein eindrucksvolles Beispiel für SET („single-electron transfer“-)Reaktivität^[11]: Die durch AlBr_3 -Entzug entstehenden Spezies 1-Br und 5-Br reagieren offenbar aufgrund von recht positiven Redoxpotentialen der Kationen und der leichten Oxidation von Bromid in CH_2Cl_2 in einer intramolekularen SET-Reaktion zu einem Radikalpaar; dabei sind sowohl cage-Produkte^[11] (2 im Falle der Wolfram-Komplexe) als auch primäre (6, 7) wie sekundäre escape-Produkte (3) nachweisbar. Der Verbleib des escape-Teilchens Br^\bullet wird gegenwärtig untersucht. Die Verbindungen 6 und 7 sind unseres Wissens die ersten Komplexe, in denen ein Isocyanid-Radikal als Komplexligand fungiert^[12].

Eingegangen am 14. März 1986 [Z 1701]

- [1] H. Fischer, F. Seitz, J. Riede, J. Vogel, *Angew. Chem.* 97 (1985) 131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 121.
 [2] H. Fischer, F. Seitz, J. Riede, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 537.
 [3] F. Seitz, H. Fischer, J. Riede, J. Vogel, *Organometallics*, im Druck.
 [4] *Arbeitsvorschrift*: 6: Zu 1.0 g (3.7 mmol) AlBr_3 in CH_2Cl_2 gibt man bei -30°C 750 mg (1.5 mmol) 4 und rührt 45 min bei Raumtemperatur. Nach Abkühlen auf -30°C fügt man 2 mL THF zu und rührt 30 min bei 20°C . Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand bei -20°C an SiO_2 chromatographiert. Der Komplex 6 wird mit Pentan/ CH_2Cl_2 (10:1) eluiert und aus Pentan umkristallisiert; violette Kristalle, Ausbeute 46%. IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{CO})=2084$ (m), 1962 (vs), 1964 (m, sh) cm^{-1} ; $\tilde{\nu}(\text{CN})=2148$ cm^{-1} . UV/VIS (Hexan): $\lambda_{\text{max}}=568$ ($\lg \epsilon=3.77$), 358 nm (4.17). MS: m/z 468 (M^+) und Peaks für $[M-n(\text{CO})]^+$ ($n=1, 2, 4$ und 5).
 [5] Vgl. A. Berndt in: *Landolt-Börnstein, Neue Serie, II/9b 4*, S. 342.
 [6] 6: P_1 , $a=1181.7(3)$, $b=1134.8(3)$, $c=1198.7(3)$ pm, $\alpha=71.23(2)^\circ$, $\beta=114.78(2)^\circ$, $\gamma=109.51(2)^\circ$, $V=1344 \cdot 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber}}=1.26$ g·cm⁻³, $Z=2$, 3035 Reflexe ($I>1.96\sigma(I)$), $R_1=0.056$ (Syntex P21, MoK α). Der Kristall enthielt stark fehlgeordnetes CH_2Cl_2 (Besetzungsfaktor ≤ 0.5). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51868, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [7] G. Christian, H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 184.
 [8] W. P. Fehlhammer, F. Degel, H. Stolzenberg, *Angew. Chem.* 93 (1981) 184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 214.
 [9] H. Fischer, F. Seitz, J. Riede, *Chem. Ber.*, im Druck.
 [10] 7: $\tilde{\nu}(\text{CO})=2088$ (w), 1960 (sh), 1957 (vs) cm^{-1} ; $\tilde{\nu}(\text{CN})=2153$ (vw) cm^{-1} (Hexan).
 [11] W. Kaim, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 32 (1984) 436; *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 160.
 [12] W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck.

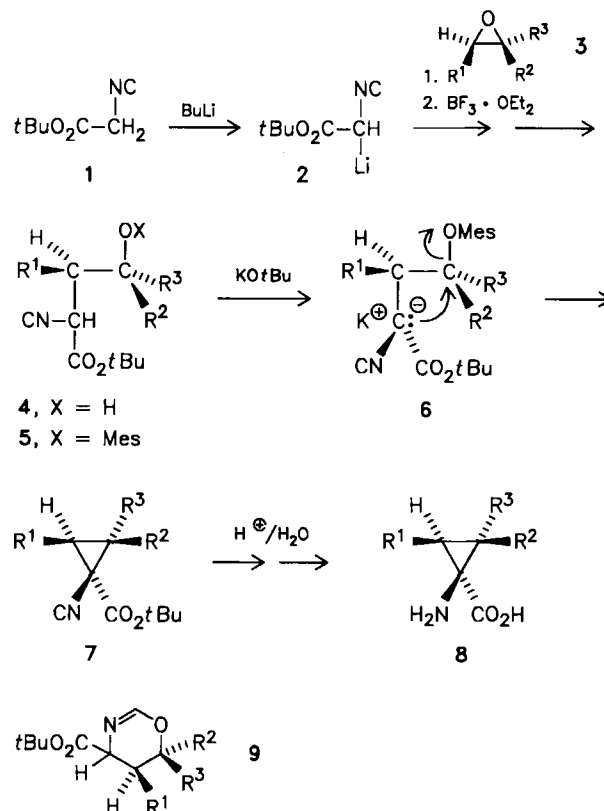
Einfache Synthese von 1-Amino-1-cyclopropan-carbonsäuren aus Isocyanessigsäure-*tert*-butylester und Epoxiden; Synthese von 5,6-Dihydro-4*H*-1,3-oxazin-4-carbonsäureestern

Von Ulrich Schöllkopf*, Bernd Hupfeld und Reinhold Gull

1-Amino-1-cyclopropan-carbonsäuren 8 verdienen Beachtung wegen ihrer nachgewiesenen oder möglichen biologischen Aktivität^[1]. Zwar gibt es schon Synthesen für diese Klasse von Verbindungen^[1,2], doch fehlt es noch an Möglichkeiten zur relativ einfachen, billigen und ergiebigen Darstellung. Wir beschreiben hier eine Synthese, die von Isocyanessigsäure-*tert*-butylester 1 und von (wohlfeilen) Epoxiden 3 ausgeht^[3]. Der lithiierte Ester 2 reagiert mit den Epoxiden 3 in Gegenwart von Bortrifluorid-

Ether^[4] zu den *tert*-Butyl-4-hydroxy-2-isocyanalkanoaten 4. Die Substitution findet unter Inversion der Konfiguration am weniger gehinderten Kohlenstoffatom des Epoxids statt. Anschließend werden die Verbindungen 4 zu 5 mesyliert. Die Mesylate lassen sich baseninduziert zu den 1-Isocyan-1-cyclopropan-carbonsäure-*tert*-butylestern 7 cyclisieren. Wegen des beträchtlichen Größenunterschieds zwischen der Isocyan- und der *tert*-Butoxycarbonylgruppe vollzieht sich diese über das Anion von 6 verlaufende Cyclisierung hoch-diastereoselektiv. So bildet sich z. B. aus Cyclohexenoxid 3e nahezu ausschließlich der Ester 7e mit *endo*-ständiger Isocyangruppe. Die Umwandlung der Isocyan-*tert*-butylester 7 in die Aminosäuren 8 gelingt in guten Ausbeuten durch Erhitzen von 7 mit konzentrierter Salzsäure. Das ist ein besonderer Vorteil dieses Verfahrens, weil die Hydrolyse von 1-Amino-1-cyclopropan-carbonsäureestern, der letzte Schritt der meisten bekannten Synthesen für 8^[1,2], wegen der leichten Öffnung des Cyclopropanrings oft problematisch ist.

Aus den Verbindungen 4 sind durch Erwärmen mit Kupfer(I)-oxid in Toluol die 5,6-Dihydro-4*H*-1,3-oxazin-4-carbonsäure-*tert*-butylester 9 erhältlich, die als Ausgangsmaterialien für Totalsynthesen von Strukturvarianten der Cephalosporine interessieren. Diese Variante der Synthese gelingt ebenso gut mit Isocyanessigsäure-methylester statt 1, während für die Synthese von 7 der *tert*-Butylester 1



3-9	R ¹	R ²	R ³	7, 8 trans : cis [a, b]	Ausbeuten [%] [c]	4	5	7	8	9
a	H	H	H	—	54	80	63	60	93	
b	H	CH ₃	H	6.5:1	66	77	66	62	89	
c	H	C ₂ H ₅	H	6.5:1	76	85	33	62	89	
d	CH ₃	H	CH ₃	—	72	84	66	69	91	
e	—(CH ₂) ₄ —	H	H	>95:5	80	90	67	68	89	

[a] Bezogen auf CO_2tBu und R^1, R^2 . [b] Racemate; ein Enantiomer gezeichnet. [c] Ausbeuten bezogen auf 1, 4, 5, 7 bzw. 4.