

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Azote asymétrique: racémisation et échange de deutérium dans des complexes macrocycliques*

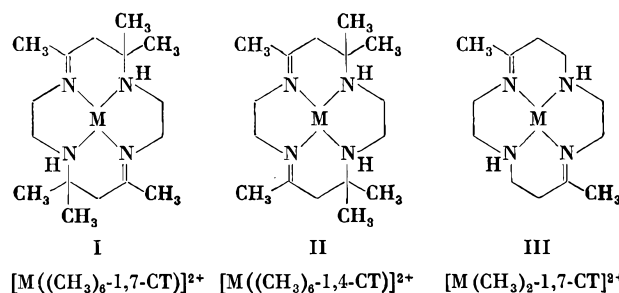
Summary

Racemization kinetics of the Ni^{2+} - and Cu^{2+} -complexes of three macrocyclic ligands with coordinated nitrogen as asymmetric centers have been measured. Reaction rates of all the complexes are first order in complex concentration and in hydroxide ion concentration. Arrhenius activation energies are in general smaller for the copper compounds. Deuteration rates were measured for the Ni^{2+} -complex— $[\text{Ni}(\text{CH}_3)_6\text{-1,7-CT}] (\text{NCS})_2$ (structure I) in a mixture of D_2O and d_6 -dimethylsulfoxide at low pD -values. These rates are found to be higher by a factor of 400 than racemization rates under the same conditions, indicating mainly retention of configuration about the nitrogen center, as is found for inert N-asymmetric Co^{III} - and Pt^{II} -complexes.

En 1966, SARGESON et coll. réalisaient pour la première fois le dédoublement de complexes métalliques optiquement actifs dont l'activité optique était due uniquement à la présence d'un atome d'azote asymétrique¹. Quelques exemples supplémentaires de tels complexes avec les métaux Pt^{II} , Pt^{IV} et Co^{III} ont été signalés par la suite². Récemment, D. H. BUSCH et coll. montrent que la forme racémique du complexe macrocyclique de Ni^{II} avec l'hexaméthyl-5,5,7,12,12,14-tétraza-1,4,8,11-cyclo-tétradécadiène-1,7 (I) est également dédoublable en deux énantiomères³.

Afin de mieux connaître la stabilité configurationnelle de l'azote coordonné de ces système d'une part et pour permettre une comparaison avec les résultats obtenus

jusqu'à présent d'autre part, nous avons étudié la cinétique de racémisation de complexes de Ni^{2+} et de Cu^{2+} dans les systèmes suivants⁴:



Toutes les séparations en antipodes optiques ont été effectuées par chromatographie sur amidon avec HCl 0,01 N comme éluant. La méthode ne permet apparemment pas d'obtenir des substances optiquement pures. Dans un certain nombre de cas, l'enrichissement peut être sensiblement augmenté par précipitation fractionnée des perchlorates. Le précipité consiste essentiellement en racémate, les solutions restantes montrant des rotations spécifiques plus élevées. Les solutions obtenues de cette manière ont été directement employées pour la détermination polarimétrique des vitesses de racémisation.

En analogie avec les exemples de N-racémisation étudiés précédemment, une cinétique de premier ordre par rapport à la concentration du complexe et de premier

* Les résultats de cette communication ont été présentés à l'assemblée générale de la Société suisse de chimie, Bâle, 17 octobre 1970.

¹ B. HALPERN, A. M. SARGESON et K. R. TURBULL, *J. Amer. Chem. Soc.* **88** (1966) 4630.

² D. A. BUCKINGHAM, I. R. MARZILLI et A. M. SARGESON, *J. Amer. Chem. Soc.* **89** (1967) 825, 3428; P. HAAKE et P. C. TURLEY, *J. Amer. Chem. Soc.* **90** (1968) 2293; J. B. GODDARD et F. BASOLO, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 2223.

³ L. G. WARNER, N. I. ROSE et D. H. BUSCH, *J. Amer. Chem. Soc.* **89** (1967) 703.

⁴ H. M. BLIGHT et N. F. CURTIS, *J. Chem. Soc.* 1962, 3016; N. SADASIVAN et I. F. ENDICOTT, *J. Amer. Chem. Soc.* **88** (1966) 5468; N. F. CURTIS, Y. M. CURTIS et H. K. J. POWELL, *J. Chem. Soc. A* 1966, 1015; L. G. WARNER, N. J. ROSE et D. H. BUSCH, *J. Amer. Chem. Soc.* **90** (1968) 6938; B. KORYBUT-DASZKIEWICZ et R. A. KOLINSKI, *Bull. Acad. Polon. XVII* (1969) 13.

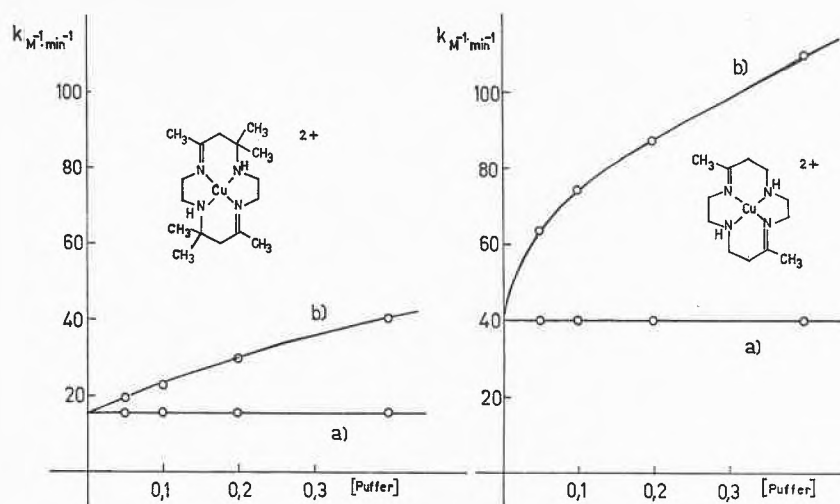
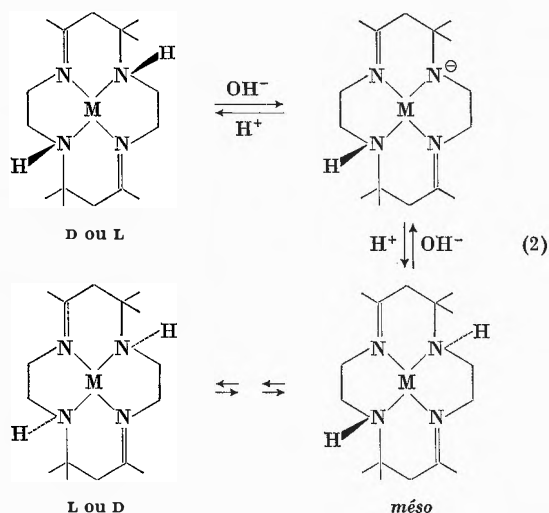


Fig. 1. Vitesse de racémisation en fonction de la concentration tampon; force ionique totale 0,4 NaClO₄; pH = 9,50; *t* = 40 °C (*c* = concentration en NH₄⁺ resp. en H⁺). a) NH₄⁺/NH₃, b) enH⁺/en

ordre par rapport à la concentration en OH⁻ a été obtenue dans tous les cas (1).

$$v_{\text{rac}} = k_R [\text{complexe}] [\text{OH}^-]. \quad (1)$$

Etant donné que l'équilibre entre la forme racémique et la forme *méso* s'établit simultanément à la racémisation, le mécanisme suivant peut être proposé pour la racémisation (2)⁵:



Le tableau 1 réunit les résultats obtenus concernant la racémisation.

A une exception près, la concentration du mélange tampon est restée sans influence sur la vitesse de racémisation. Pour les complexes de cuivre, la vitesse n'était suffisamment grande qu'à des valeurs pH relativement élevées. La figure 1 montre une nette accélération en

Tableau 1. Racémisation de complexes macrocycliques optiquement actifs

	M	k_R (M ⁻¹ · min ⁻¹)	<i>t</i> °C	tampon	Ea (± 0,5) (kcal/mole)
I	Ni ²⁺	2,6 · 10 ⁴	30°	KH ₂ PO ₄ /K ₂ HPO ₄ 0,5 M	34,1
	Cu ²⁺	2,7 · 10 ¹	45°	NH ₃ /NH ₄ Cl 0,5 M	27,0
II	Ni ²⁺	4,9 · 10 ⁴	30°	KH ₂ PO ₄ /K ₂ HPO ₄ 0,5 M	26,7
	Cu ²⁺	4,4 · 10 ²	45°	NH ₃ /NH ₄ Cl 0,5 M	—
III	Ni ²⁺	2,3 · 10 ⁵	30°	KH ₂ PO ₄ /KH ₂ PO ₄ 0,5 M	31,0
	Cu ²⁺	8,5 · 10 ¹	45°	NH ₃ /NH ₄ Cl 0,5 M	23,3

fonction de la concentration du tampon lorsque ce dernier est formé avec de l'éthylènediamine comme base. Avec des ligands unidentés comme NH₃ la vitesse reste par contre constante. Une catalyse semblable a pu être trouvée dans un autre des systèmes étudiés à des valeurs pH relativement basses⁶.

Une deuxième série de mesures concernait la vitesse d'échange du groupe N—H avec le deutérium. Ces mesures étaient nécessaires pour déterminer la stabilité configurationnelle de l'azote déprotoné. La vitesse de cet échange a pu être déduite de la variation des spectres RMN de [Ni((CH₃)₆-1,7-CT)] (SCN)₂ en fonction du temps dans D₂O/*d*⁶-DMSO/DCl; et en variant la concentration en DCl entre 10⁻² M et 10⁻³ M. Ces mesures indiquent une variation de la vitesse d'échange en fonction du pH semblable à celle de la vitesse de racémisation. Une comparaison des valeurs de la vitesse d'échange H ⇌ D et de la vitesse de racémisation mesurées dans les mêmes conditions montre que la première est environ

⁵ L'isomère *méso*, représentant environ 20% du composé à l'équilibre et à température ambiante dans le cas de [Ni((CH₃)₆-1,7-CT)]²⁺ n'a pas pu être trouvé pour [Ni((CH₃)₆-1,4-CT)]²⁺ (M.F. BAILEY et J.E. MAXWELL, *Chem. Comm.* 1966, 908). Les données cinétiques suggèrent néanmoins un mécanisme de racémisation analogue pour ces deux ligands.

⁶ D.A. BUCKINGHAM, L.G. MARZILLI et A.M. SARGESON, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 5227.

400 fois plus grande. Vu la faible précision des mesures de vitesse par RMN, cette valeur doit être considérée comme un ordre de grandeur.

Ainsi, le rapport des vitesses d'échange et de racémisation se situe dans le même ordre de grandeur que pour des complexes de Pt^{II} . L'existence du macrocycle ne semble donc pas excercer d'influence particulière sur les paramètres cinétiques de la réaction d'inversion.

Une communication détaillée sera publiée ultérieurement dans *Bull. Acad. Polon. Sér. Sci. Chim.*

Nous remercions la Commission Fédérale des Bourses pour Etudiants Etrangers de l'octroi d'une bourse d'étude à un de nous (E.S.) ainsi que le Fonds national Suisse de la Recherche Scientifique pour son aide financière.

E. SLEDZIEWSKA⁷, L. PLACHTA, D. VONDERSCHMITT
et K. BERNAUER

Laboratoire de chimie inorganique et analytique
Université de Neuchâtel

⁷ Adresse actuelle: Institut de chimie, Université Jagellon, Krupnicza 41, Cracovie (Pologne).

Die Trennung von Carotinoidgemischen durch Gegenstromextraktion*

Summary

β -carotene, echinenone, cryptoxanthin, canthaxanthin and zeaxanthin have been separated from each other by counter-current distribution. The solvent system used was methanol-water 95 : 5 and petroleum ether (b.p. 50 to 70°C).

Die Trennung von Carotinoiden ist ein Problem, welches bisher nicht in allen Fällen zur vollen Zufriedenheit gelöst werden konnte. Man bedient sich dazu im allgemeinen der Chromatographie, wobei je nach Problemstellung und den zu trennenden Mengen die Säulen-, Dünnschicht-, präparative Schicht- oder Papierchromatographie angewendet wird. Alle diese Methoden weisen aber auch gewisse Nachteile auf; vor allem treten durch Reaktionen mit dem Adsorptionsmittel oft Stoffverluste auf.

Eine andere Methode zur Trennung von Carotinoidgemischen bildet die Verteilung zwischen zwei nichtmischbaren flüssigen Phasen. Sie weist gegenüber den chromatographischen Methoden vor allem den Vorteil auf, daß der Trennvorgang sehr schonend verläuft. Bereits WILLSTÄTTER¹ gelang es, mit dieser Methode reine Carotinoide zu isolieren. Mit Hilfe von Craigschen Verteilungsapparaturen gelang CURL^{2,3,4,5,6} die Trennung von Kohlenwasserstoffen, Monohydroxi-, Dihydroxi-, Monoepoxi-, Monoepoximonohydroxi-, Diepoxi-, Di-epoxidihydroxi- und Polyhydroxicarotinoiden aus verschiedenen Früchten. Der Nachteil dieser Methode liegt, neben dem hohen Preis der Apparaturen, vor allem in der Tatsache, daß viele zur Trennung geeignete Phasengpaare bei der Zerteilung ineinander Emulsionen bilden, womit die Trennung erschwert oder verunmöglicht wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde die von SIGNER^{7,8} entwickelte Verteilungsapparatur verwendet, welche an unserem Institut bereits zur Trennung von Chlorophyll a und b sowie Phäophytin a angewendet wurde⁹. Diese Verteilungsapparatur arbeitet nach dem Prinzip der dauernden Bewegung zweier flüssiger Phasen ohne Zerteilung ineinander. Die 185 Kammern von je 10 ml totalen Lösungsmittelvolumen sind zu einem Zylinder vereinigt, der unter 45° zur Horizontalebene geneigt ist und um seine Längsachse rotiert, und zwar in unseren Versuchen mit 17,5 Umdrehungen pro Minute.

Die leichtere Phase, welche in jeder Kammer auf der schwereren Phase eine dünne Schicht bildet, tritt durch exzentrische Öffnungen in die nächste Kammer über und durchströmt so den Zylinder kontinuierlich.

Für diese vielstufigen Verteilungen ist eine vollständige Theorie ausgearbeitet. Sie gestattet bei bekanntem Verteilungskoeffizienten der Komponenten zwischen mobiler und stationärer Phase und bekannter Zahl der theoretisch wirksamen Kammern die ungefähre Vorausberechnung der Verteilungskurve.

Im Hinblick auf eine präparative Trennung der Carotinoide aus pflanzlichem Material und aus Reaktionsgemischen wurden vorerst Modellversuche mit reinen Carotinoiden durchgeführt, wobei als ruhende Phase 95% wässriges Methanol (rein), als bewegte Phase Petroläther (rein, Siedebereich 50 bis 70°C) verwendet wurde. In einem ersten Versuch wurden je 5 mg β -Carotin, Kryptoxanthin (3-Hydroxi- β -carotin), Canthaxanthin (4,4'-Diketo- β -carotin) und Zeaxanthin (3,3'-Dihydroxi- β -carotin) getrennt bei einer Strömungsgeschwindigkeit der leichteren Phase von 55 ± 5 ml/h. Das Verteilungsdiagramm (Abb. 1) zeigt, daß die vier Carotinoide völlig getrennt sind. Bereits sieben Stunden nach der Probeneinführung ist das β -Carotin vollständig eluiert, gefolgt

* Eingegangen am 1. September 1971.

¹ R. WILLSTÄTTER und A. STOLL, *Untersuchungen über Chlorophyll, Methoden und Ergebnisse*, Verlag Springer, Berlin 1931.

² A. L. CURL, *J. Agric. Chem.* 2 (1954) 685.

³ A. L. CURL, *J. Food Sci.* 26 (1961) 106.

⁴ A. L. CURL, *ibid.* 26 (1961) 442.

⁵ A. L. CURL, *ibid.* 27 (1962) 171.

⁶ A. L. CURL, *ibid.* 27 (1962) 537.

⁷ R. SIGNER und H. ARM, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 46.

⁸ R. SIGNER und H. ARM, *Chemiker-Zig.* 95 (1971) 519.

⁹ H. ARN, E. C. GROB und R. SIGNER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 85.

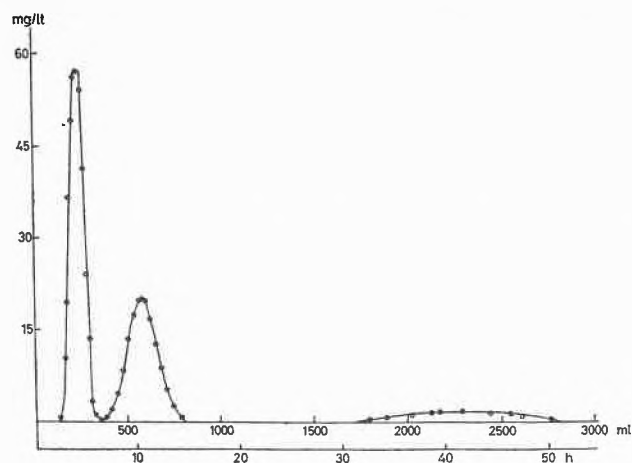


Abb. 1

von Kryptoxanthin, welches nach 15 Stunden völlig abgetrennt ist. Das Canthaxanthin, dessen Konzentration ein sehr flaches Maximum durchläuft, ist nach 50 Stunden vollständig eluiert. Das Zeaxanthin, welches zu diesem Zeitpunkt noch in den obersten Kammern der Apparatur in der ruhenden Phase gelöst ist, kann mit Methanol leicht eluiert werden und ist somit auch abgetrennt worden. Das Diagramm zeigt, daß für die vollständige Trennung von β -Carotin und Kryptoxanthin im gewählten System die höchstmögliche Eluierungsgeschwindigkeit gewählt wurde.

Die Abtrennung eines Carotinoides mit einem Verteilungskoeffizienten zwischen den beiden genannten Verbindungen kann im gewählten System nur mit einer kleineren Geschwindigkeit des Fließmittels erfolgen.

In einem zweiten Versuch wurde β -Carotin (Verteilungskoeffizient Petroläther : Methanol 95% = 100 : 0), Echinenon (3-Keto- β -carotin, 93 : 7) und Kryptoxanthin (82 : 18) mit einer Eluierungsgeschwindigkeit von 10 ± 1 ml/h getrennt. Das Verteilungsdiagramm (Abb. 2) zeigt, daß die Abtrennung des β -Carotins vom Echinenon befriedigend ist, die Trennung des letzteren vom Kryptoxanthin praktisch vollständig verläuft. Die Trennung

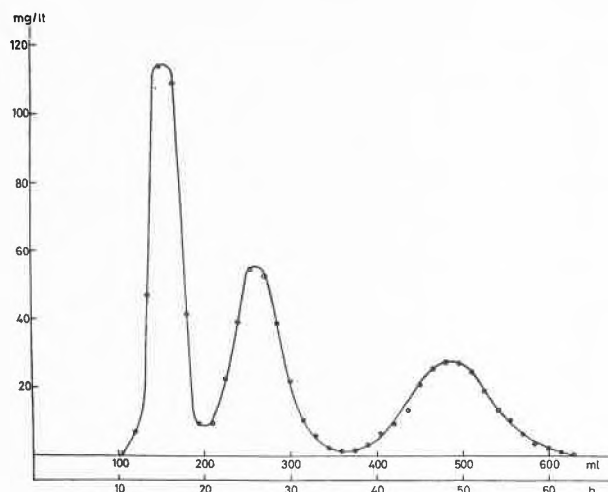


Abb. 2

aller fünf erwähnten Carotinoide in einem Arbeitsgang geschieht am vorteilhaftesten so, daß mit einer Fließmittelgeschwindigkeit von 10 ml/h begonnen wird und diese stark erhöht wird (in unserem Fall 120 ml/h), sobald alles Echinenon eluiert ist. Die Maxima werden durch diese erhöhte Fließgeschwindigkeit flacher, doch die Trennung wird ebenfalls gewährleistet.

Diese Modellversuche zeigen, daß die beschriebene Methode zur schonenden Trennung von Carotinoiden geeignet ist, besonders auch deshalb, weil die Apparatur so konstruiert ist, daß die Trennung unter Stickstoffatmosphäre ausgeführt werden kann.

Weitere Versuche zur Trennung von Carotinoid-epoxiden sowie von Carotinoiden mit gleichen funktionellen Gruppen sind zur Zeit im Gange.

Der Firma Hoffmann-La Roche in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

E. C. GROB, H. PFANDER, U. LEUENBERGER
und R. SIGNER

Institut für organische Chemie der Universität Bern,
Länggäßstraße 7, 3000 Bern

The Crystal Structure of $\text{CdPd}(\text{CN})_6$ *

Summary

$\text{CdPd}(\text{CN})_6$ has a cubic face-centered unit cell with $a = 10.911(4)$ Å. The cell contains four formula units. The measured and calculated density is 1.92 g cm^{-3} . $\text{CdPd}(\text{CN})_6$ is a polymeric cyanide having Pd—C—N—Cd bridges.

The crystal structure of various cubic polynuclear transition metal cyanides is characterized by fractional occupancies of certain crystallographic positions¹. The

corresponding vacancies are assumed to occur completely at random leaving thus the cubic symmetry of the unit cell. For the very common stoichiometry $\text{M}_3^{\text{A}}[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (M^{A} is a divalent, M^{B} a trivalent metal, x varies between 11 and 14) there are only $2\frac{2}{3}\text{ M}^{\text{F}}$ ions on a fourfold position. The extension of the structural properties of these Prussian Blue analogs¹ to compounds of the composition $\text{M}^{\text{A}}\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6$, the valencies of M^{A} and M^{B} being +2 and +4, respectively, predicts a three-dimensional framework without vacancies. Further-

* Received September 2, 1971.

¹ A. LUDI, H. U. GÜDEL and M. RÜEGG, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2224.

more, the compounds with this stoichiometry should not contain coordinated water molecules. Suitable compounds to test these predictions are the hexacyanopalladates (IV) of divalent metals.

Cadmium hexacyanopalladate (IV), $\text{CdPd}(\text{CN})_6$, has been prepared by mixing solutions of $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Pd}(\text{CN})_6$.² The white precipitate was redissolved in water. Colorless platelike crystals with edges of 0.1 to 0.3 mm could be obtained by slow evaporation of this solution at room temperature. Analytical data: Calculated for $\text{CdPd}(\text{CN})_6$: C 19.2, N 22.4, H 0%; found: C 19.3, N 21.9, H 0.3%.

Evidence for the polymeric structure of $\text{CdPd}(\text{CN})_6$ is furnished by the infrared spectrum. The stretching frequency $\nu(\text{CN})$ is observed at 2185 cm^{-1} for the mononuclear $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_6$ ² and at 2223 cm^{-1} for $\text{CdPd}(\text{CN})_6$. This frequency shift is typical for the formation of Pd–C–N–Cd linkage in the polynuclear cyanide³.

Precession and WEISSENBERG photographs show that $\text{CdPd}(\text{CN})_6$ has a cubic face-centered unit cell. The cell constant $a = 10.911(4)\text{ \AA}$ has been determined from Si-calibrated high-angle WEISSENBERG photographs using CuK_α and CuK_β radiation. With four units $\text{CdPd}(\text{CN})_6$ per cell the calculated density is 1.92 g cm^{-3} . The experimental value is $1.92 \pm 0.01\text{ g cm}^{-3}$ (floatation in chlorobenzene-bromoform). We thus obtain complete agreement with the predictions. With four formula units per cell one has not to consider fractional occu-

pancies. On the basis of space group $0_h^5 - Fm\bar{3}m^4$ the different atoms are assigned to the following positions:

4 Cd	at	4 a	(0,0,0)
4 Pd	at	4 b	($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)
24 C	at	24 e	($x_C, 0, 0$)
24 N	at	24 e	($x_N, 0, 0$)

A first estimation of the Pd–C bond length can be made assuming the same distances C–N and Cd–N in $\text{PdCd}(\text{CN})_6$ as in the isostructural ($a = 10.925\text{ \AA}$) $\text{Cd}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. The distances in the latter compound are Cr–C 2.05 Å, C–N 1.14 Å, Cd–N 2.27 Å⁵. Since the sum of the three distances Pd–C, C–N, Cd–N is equal to half the cell constant the resulting distance Pd–C is 2.04 Å. This distance may be compared with the bond length Ru–C of 2.03 Å in $\text{Mn}_2\text{Ru}(\text{CN})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ⁶, another polynuclear cyanide containing a $4d^6$ metal.

A complete X-ray structure determination of $\text{CdPd}(\text{CN})_6$ and other hexacyanopalladates (IV) is in progress.

Acknowledgments

We are indebted to Mr. A. EGLI (Dr. A. Wander AG, Bern) for performing the C, N, H determination. We thank the "Schweizerischer Nationalfonds" and the "Stiftung Entwicklungsfonds Seltene Metalle" for financial support.

A. LUDI and G. RON

Institut für Anorganische Chemie,
Universität Bern, Freiestraße 3, CH-3000 Bern 9

² H. SIEBERT and A. SIEBERT, *Z. anorg. allg. Chem.* 378 (1970) 160.

³ D. F. SHRIVER, S. A. SHRIVER and S. E. ANDERSON, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 725.

⁴ *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. I, Kynoch Press, Birmingham 1952.

⁵ H. U. GÜDEL, *Acta Chem. Scand.*, in press.

⁶ M. RÜEGG, A. LUDI and K. RIEDER, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1773.

Die Reaktion von Inamin-Carbonylverbindungen mit Propionaldehyd und Acetaldehyd*

Summary

The reaction between acetylenes (1) having both electron-donating and electronaccepting groups and propionaldehyde or acetaldehyde gives in the presence of ZnCl_2 derivatives (5) of N,N-dimethylacrylamide in a highly stereoselective manner. The stereochemical course of the ring opening is elucidated by NMR experiments.

Acetylene (1) mit Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen lassen sich unter geeigneten Bedingungen zu Push-pull-Cyclobutadienen umsetzen¹. In analoger Weise könnte die Reaktion mit Propionaldehyd (2) zu den Cyclobutadienen (3) führen, welche alternierend eine Push- und zwei Pull-Gruppen enthalten. Als Kon-

kurrenzreaktion kann ein nukleophiler Angriff von C (2) des Acetylens (1) an der Carbonylgruppe von (2) vorausgesehen werden, der über die Oxetene (4) zu den ungesättigten Säureamiden (5) führen sollte², wobei auch ein Gleichgewicht (4) $\rightleftharpoons$ (6) mit nachfolgender Ringöffnung zu (7) nicht außer acht zu lassen ist.

² Analog verhalten sich Inamine³ beim Umsatz mit Carbonylverbindungen⁴, Iminen^{5,6} und Iminiumsalzen⁷ sowie 3-Diäthylamino-propionsäuremethylester bei der Reaktion mit Phenyl-p-toluol-sulfonyl-imin⁶.

³ H. G. VIEHE, *Angew. Chem.* 79 (1967) 744, vgl. S. 753.

⁴ R. FUKS, R. BUIJLE und H. G. VIEHE, *Angew. Chem.* 78 (1966) 594; M. DELAUNOIS und L. GHOSZ, *Angew. Chem.* 81 (1969) 33; R. FUKS und H. G. VIEHE, *Chem. Ber.* 103 (1970) 564.

⁵ R. FUKS und H. G. VIEHE, *Chem. Ber.* 103 (1970) 573; L. GHOSZ und C. DE PEREZ, *Angew. Chem.* 83 (1971) 171.

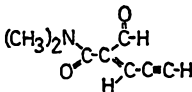
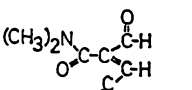
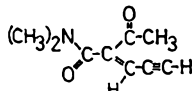
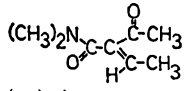
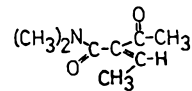
⁶ M. E. KÜHNE und P. J. SHEERAN, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 4406.

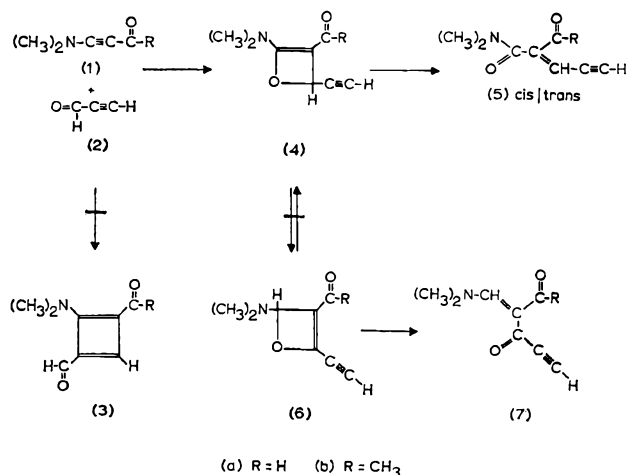
⁷ R. FUKS, G. S. D. KING und H. G. VIEHE, *Angew. Chem.* 81 (1969) 702.

* Eingegangen am 19. August 1971.

¹ R. GOMPPER und G. SEYBOLD, *Angew. Chem.* 80 (1968) 804; M. NEUENSCHWANDER und A. NIEDERHAUSER, *Chimia* 22 (1968) 491, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 549.

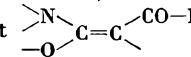
Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Addukte (5) von Propionaldehyd und Acetaldehyd an die Acetylene (1)

Verbindung	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} (nm); ε	IR (CH ₂ Cl ₂) ν _{C-H} ν _{C≡C} Carbonylbereich (cm ⁻¹)	NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	MS M ⁺ , Hauptfragmente
 (5a)-cis	259; ~ 9300 270 (Sch); ~ 8600	3298 (m) 2100 (w) 1689 (s) 1640 (s)	10,16/S/1H ¹⁰ 6,8 /D (J = 2,8)/1H 4,1 /D (J = 2,8)/1H 3,00/S } total 6H 2,88/S }	151 (M ⁺), 123, 122, 108, 107, 95, 94, 80, 79, 72, 51, 50, 44, 42
 (5a)-trans	253; ~ 11900	3300 (m) 2106 (w) 1692 (s) 1642 (s)	9,55/S/1H ¹⁰ 6,6 /D (J = 2,5)/1H 4,0 /D (J = 2,5)/1H 3,05/S } total 6H 2,94/S }	
 (5b)-cis	253; 9350 265 (Sch); 7900	3298 (m) 2103 (w) 1670 (s) 1638 (vs)	6,20/D (J = 2,8)/1H 3,75/D (J = 2,8)/1H 2,96/bS/6H 2,55/S/3H	165 (M ⁺), 150, 137, 122, 121, 94, 79, 72, 51, 50, 44, 43, 42
 (5c)-cis	Oberhalb von 235 nm nur Restabsorption	1693 (m-s) 1671 (m-s) 1632 (vs)	6,21/Q (J = 7,3)/1H 3,00/S/6H 2,25/S/3H 2,04/D (J = 7,3)/3H	
 (5c)-trans	Oberhalb von 235 nm nur Restabsorption	1670 (s) 1638 (vs)	6,89/Q (J = 7,1)/1H 3,05/S } total 6H 2,88/S } 2,30/S/3H 1,88/D (J = 7,1)/3H	155 (M ⁺), 140, 112, 111, 98, 84, 72, 69, 44, 43, 39



Dimethylamino-propinal (1a) und 4-Dimethylamino-but-3-en-2-on (1b) setzen sich mit Propionaldehyd unter schonenden Bedingungen zu den ungesättigten Säureamiden (5) um, deren Ausbeute bei Katalyse mit ZnCl₂⁸ rund 55% beträgt. Dabei ist auffallend, daß zunächst mit einer Stereoselektivität von über 90%⁹ ein Isomeres

entsteht, während sich bei längerem Behandeln mit Lewis-Säure ein *cis/trans*-Gleichgewicht einstellt, das im Falle von R=H auf der Seite des zweiten Isomeren liegt.

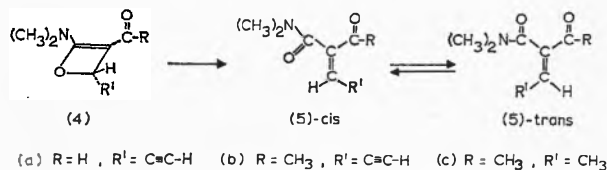
Die spektroskopischen Daten beweisen die Struktur der gewonnenen Verbindungen (5): So enthält das NMR-Spektrum des zunächst anfallenden Isomeren (5a) das Singulett eines Aldehyd-Protons bei 10,16 ppm, zwei je einem Proton entsprechende Dublette (J = 2,8 cps) bei 6,8 und 4,1 ppm sowie zwei Singulette der Dimethylaminogruppe bei 3,00 und 2,88 ppm. Im IR-Spektrum fallen die Banden der C≡C-H- und C≡C-Streckschwingungen bei 3298 und 2100 cm⁻¹ sowie zwei sehr intensive Absorptionen im Carbonylbereich bei 1689 und 1640 cm⁻¹ auf. Die Kombination von IR und NMR stützt zunächst die Strukturelemente -CH-C≡C-H und C=C-CO-H und schließt die Vorschläge (3), (6) und (7) aus. Die infolge der tiefen Lage des NMR-Signals bei 6,8 ppm ohnehin wenig wahrscheinliche Formel (4) kann auf Grund des relativ kurzwelligen UV-Spektrums (λ_{max} = 259, Schulter bei 270 nm) eliminiert werden, da für das Strukturelement  erfahrungsgemäß eine intensive Bande oberhalb 280 nm zu erwarten wäre. Schließlich stehen die Fragmentierungen des Massenspektrums mit der verbleibenden Möglichkeit (5a) in Übereinstimmung.

Die Reaktion dürfte eine beträchtliche Anwendungsbreite besitzen. Beispielsweise erhält man beim Umsatz

⁸ Ohne Katalysator werden die Ausbeuten an (5) bei längeren Reaktionszeiten durch Polymerisationen erheblich herabgesetzt.

⁹ Eine exakte Festlegung der Stereoselektivität der Ringöffnung ist nicht möglich, da während der Reaktion bereits eine allmähliche *cis-trans*-Isomerisierung eintritt. Bei (5b), das relativ langsam isomerisiert, beträgt das Verhältnis (5b)-*cis*/(5b)-*trans* etwa 97/3%.

von äquimolaren Mengen 4-Dimethylaminobut-3-in-2-on (**1b**) mit Acetaldehyd in Gegenwart von ZnCl_2 mit 60% Ausbeute 3-N,N-Dimethylamido-pent-3-en-2-on (**5c**), wobei wiederum das thermodynamisch ungünstige Isomere mit einer Stereoselektivität von etwa 90% anfällt⁹.



Schließlich geben Kern-Overhauser-Experimente Auskunft über den stereochemischen Verlauf der Ringöffnung (4) $\rightarrow$ (5): Legt man bei dem primär anfallenden Isomeren (**5c**) eine zusätzliche Radiofrequenz auf das Signal des Substituenten R der Carbonylgruppe, so erhält man keinen merklichen Anstieg der Signalintensität des Vinylprotons. Dagegen ergibt dasselbe Experiment bei dem thermodynamisch bevorzugten Isomeren einen NOE-Wert von 10%¹¹. Dieser Effekt lehrt, daß der größere Substituent R' nach der Öffnung des Oxeten-Rings in *cis*-Stellung zur $\text{CO}-\text{CH}_3$ -Gruppe steht. Somit verläuft die Reaktion von Acetylenen mit Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen mit Carbonylverbindungen analog zu den Inaminen⁴.

¹⁰ Die Lage der Olefin- und Acetylen-Protonensignale variiert im NMR-Spektrum von (**5a**) je nach Konzentration um etwa $\pm 0,1$ ppm.

¹¹ Analoge Experimente wurden mit (**5a**) und (**5b**) durchgeführt.

¹² Die Reaktion mit Dimethylamino-propinal (**1a**) wird bei $0 \pm 5^\circ$, die Umsetzung mit Acetaldehyd bei $20 \pm 5^\circ$ durchgeführt.

Arbeitsvorschrift: 3-N,N-Dimethylamido-hex-3-en-5-in-2-on (1b**)-cis aus 4-Dimethylaminobut-3-in-2-on (**5b**) und Propionaldehyd**

In einem kleinen Zweihals-Spitzkolben mit Tropftrichter und Thermometer werden 1,2 g (0,022 Mol) Propionaldehyd in 5 ml absol. CH_2Cl_2 vorgelegt und mit einer Spatelspitze ZnCl_2 sicc. versetzt. Man gibt bei $0 \pm 5^\circ$ ¹² unter Stickstoff und Rühren (Magnetrührer) tropfenweise 2,2 g (0,02 Mol) 4-Dimethylaminobut-3-in-2-on (**1b**) in 5 ml absol. CH_2Cl_2 zu, läßt zwei Stunden bei 0° ausreagieren und erhält nach dem Einengen ein rotbraunes Öl, das an Silicagel Merck Nr. 7734 bei 20° ¹³ mit Tetrahydrofuran/ CH_2Cl_2 1:3 chromatographiert wird. Die gelb wandernde Fraktion wird eingeeengt, dann bei $0^\circ/10^{-4}$ Torr von Lösungsmittelresten befreit: 1,77 g (54%) hellgelbes Öl. Man versetzt mit 2 ml Essigester, kühlt zur Kristallisation allmählich auf -20° ab und erhält nach zweimaliger Umkristallisation und Trocknen bei $0^\circ/10^{-4}$ Torr blaßgelbe Kristalle mit Smp. $55-57^\circ$.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ ber. C 65,43 H 6,71 N 8,48%

gef. C 65,23 H 6,72 N 8,42%

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2 333 70) für die Unterstützung der Arbeit.

M. NEUENSCHWANDER¹⁴, E. WIEDMER und
A. NIEDERHAUSER

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

¹³ Während (**5b**) bei Raumtemperatur chromatographiert werden kann, muß die Chromatographie von (**5a**)-cis zur Vermeidung einer Isomerisierung bei -10° durchgeführt werden.

¹⁴ Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität, Erlachstraße 9a, Postfach 89, 3000 Bern 9.