

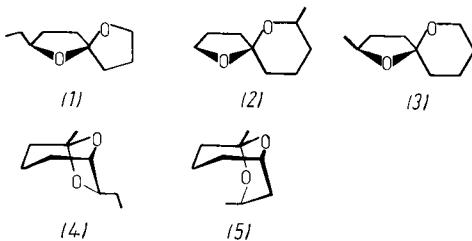
- [1] 1. Mitteilung über kinetische und mechanistische Untersuchungen von Übergangsmetallkomplexreaktionen.
- [2] E. O. Fischer, W. Kleine, F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. 107, C 23 (1976).
- [3] E. O. Fischer, W. Kleine, F. R. Kreißl, H. Fischer, P. Friedrich, G. Huttner, J. Organomet. Chem. 128, C 49 (1977).
- [4] E. O. Fischer, W. Kleine, F. R. Kreißl, Angew. Chem. 88, 646 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 616 (1976).
- [5] A. Motsch, Diplomarbeit, Technische Universität München 1976.

Methyl-1,6-dioxaspiro[4.5]decane als Duftstoffe von *Paravespula vulgaris* (L.)^[**]

Von Wittko Francke, Gerd Hindorf und Wolfgang Reith^[*]

Bei der in Deutschland weit verbreiteten Kurzkopfwespe *P. vulgaris* (L.) waren im Gegensatz zu anderen staatenbildenden Insekten bisher keine leichtflüchtigen Inhaltsstoffe gefunden worden^[11].

Nach der Identifizierung von 2-Ethyl-1,6-dioxaspiro[4.4]-nonan (1) (Chalcogran)^[2] als Aggregationspheromon von *Pityogenes chalcographus* (L.) haben wir den massenspektrometrischen Zerfall niedermolekularer Spiroketalen untersucht^[3] und nun mit einer GC-MS-Kombination^[4] Spiroketalen in den Pentanextrakten der Abdomina von *P.-vulgaris*-Arbeiterinnen nachgewiesen.



Die Hauptkomponente und eine Spurenkomponente des Extraks erwiesen sich als (*Z*)- bzw. (*E*)-7-Methyl-1,6-dioxaspiro[4.5]decan (2)^[5], während zwei Nebenkomponenten gleicher Konzentration als (*Z*)- und (*E*)-2-Methyl-1,6-dioxaspiro[4.5]decan (3)^[6] neben 2-Nonanon als Spurenkomponente identifiziert wurden.

Wir haben die racemischen Verbindungen (2) und (3) aus γ -Butyrolacton und δ -Caprolacton bzw. γ -Valerolacton und δ -Valerolacton nach dem Verfahren von Erdmann und Ström dargestellt^[7]. Die durch präparative Gaschromatographie gereinigten Substanzen zeigten die gleichen Massenspektren bei gleicher gaschromatographischer Retentionszeit wie die Naturprodukte, deren Chiralität allerdings noch ungeklärt ist.

Es ist bemerkenswert, daß den neuen Spiroketalen (2) und (3) ebenso ein unverzweigtes Dihydroxynonanon zugrunde liegt wie Chalcogran (1), 7-Ethyl-5-methyl-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octan (Brevicomin) (4)^[8] und 1,3-Dimethyl-2,9-dioxabicyclo[3.3.1]nonan (5)^[9]. (4) ist ein Lockstoff, (5) fungiert als befallsspezifische Wirkkomponente, kommt also nur in schädlingsbefallenen Wirten vor. – Genetische Zusammenhänge scheinen hier nicht ausgeschlossen.

Erste biologische Versuche zeigen, daß es sich bei den Verbindungen um Abschreck- oder Beruhigungssubstanzen handeln könnte, die Wespen vor dem Angriff von Artgenossen schützen. Tote extrahierte Wespen, in 12 cm Abstand vor das

von 40 Exemplaren pro Minute frequentierte Ausflugloch eines Erdnestes gehängt, wurden innerhalb von 2 min attackiert, anschließend im Abstand von 30–60 s. Im Gegensatz dazu fand der erste Angriff auf frisch getötete oder auf extrahierte Wespen, die mit 0.1 mg der im natürlichen Verhältnis gemischten Spiroketalen (2) und (3) behandelt waren, erst nach 8–10 min statt; die folgenden Angriffe geschahen mit deutlicher Verzögerung gegenüber den Angriffen auf unbehandelte Käfer. Applikation von 0.1 mg Spiroketalgemisch auf ständig angeflogene Attrappen verhinderte weitere Angriffe für 8–12 min. Jede Versuchsreihe wurde zwölftmal wiederholt.

Eingegangen am 30. März 1978,
ergänzt am 31. August 1978 [Z 75]

- [1] D. H. Calam, Nature 221, 856 (1969).
- [2] W. Francke, V. Heemann, B. Gerken, J. A. A. Renwick, J. P. Vité, Naturwissenschaften 64, 590 (1977).
- [3] W. Reith, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1978.
- [4] Varian MAT 111, 50m-Kapillare, 0.25 mm Innendurchmesser; Marlophen 87; 323–413 K; 2 K/min; 1 bar He.
- [5] a) MS: $m/e = 87$ (100%); 84 (81); 97 = 43 (23); 112 = 86 (18); 55 (13); 56 (11); 41 (10); 115 = 85 = 69 = 42 (8); 57 (7); 73 = 45 (5); 72 = 71 = 39 (4); 156 [M^{\oplus}] = 70 (3); 126 (2); 141 = 128 (1); b) J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca, J. E. Rush, J. Am. Chem. Soc. 90, 509 (1968); Bezugsebene ist der unsubstituierte Ring.
- [6] MS: $m/e = 101$ (100%); 98 = 83 (40); 100 (33); 55 (28); 56 = 43 (20); 41 (17); 111 = 85 (12); 112 (11); 57 (10); 59 (9); 70 = 39 (6); 156 [M^{\oplus}] = 128 (5); 141 = 71 (4); 69 (3); 67 (2).
- [7] H. Erdmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 228, 176 (1885); T. Ström, J. Prakt. Chem. 48, 209 (1893).
- [8] R. M. Silverstein, R. G. Brownlee, T. E. Bellas, D. L. Wood, L. E. Browne, Science 159, 889 (1968).
- [9] V. Heemann, W. Francke, Naturwissenschaften 63, 344 (1976).

Heteronukleare Cobaltcluster durch Metall-Austausch^[**]

Von Harald Beurich und Heinrich Vahrenkamp^[*]

Die Synthese heterometallischer Cluster ist noch weniger vorhersagbar als die der Cluster mit gleichen Metallatomen. Auf semisystematische Weise, nämlich durch „Anheften“ zusätzlicher Metallatome an vorhandene Cluster via Additions- oder Substitutionsreaktionen, wurde dieses Ziel in einigen Fällen unter Cluster-Vergrößerung erreicht^[11]. Ein gezielter Einbau von Metallatomen durch Metall-Austausch war unseres Wissens bisher unbekannt^[21]; er gelang nun durch eine Additions-Eliminierungs-Folge.

Bei cobalthaltigen arsenverbündeten Mehrkernkomplexen beobachteten wir oft eine Zerfallsreaktion unter Bildung eines oligomeren, schwerlöslichen Produkts der ungefähren Zusammensetzung $[(CO)_3Co—AsMe_2]_x$ (1)^[3], die zu den um ein Metallatom ärmeren Komplexen führt [vgl. Reaktion (A)^[4a] und (B)^[4b]]. Die Anwendung dieser Umsetzung auf die substituierten Methylidintricobalt-Cluster (2) bewirkt den Einbau des Hetero-Metallatoms anstelle eines Cobaltatoms. Der Additionschritt einer solchen gezielten Cluster-Synthese ist das Anbringen der As—M-Einheit an der $RCCo_3(CO)_9$ -Einheit nach erprobten^[4a,c] Methoden. Der Eliminierungsschritt ist die Zerfallsreaktion (C). Bisher haben wir so elf neue Hetero-Cluster (3) dargestellt (vgl. Tabelle 1).

[*] Dr. W. Francke, Dipl.-Chem. G. Hindorf, Dipl.-Chem. W. Reith
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. H. Beurich
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt.

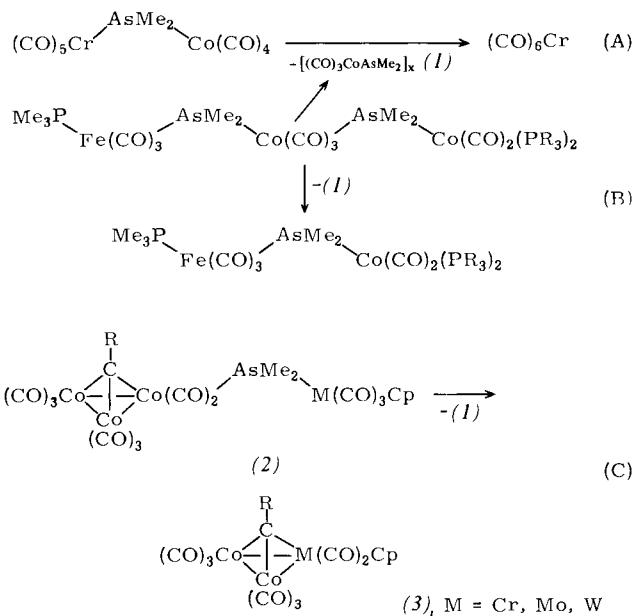


Tabelle 1. Schmelzpunkte und NMR-Daten der heteronuklearen Cobaltcluster (3).

R	M	Fp [°C]	¹ H-NMR [b]	
			δ(R)	δ(C ₅ H ₅)
(3a)	H	Cr	129	12.91
(3b)	H	Mo	143	11.27
(3c)	H	W	147	11.79
(3d)	CH ₃	Cr	155 [a]	3.94
(3e)	CH ₃	Mo	200 [a]	3.73
(3f)	CH ₃	W	205 [a]	3.84
(3g)	C ₆ H ₅	Cr	137 [a]	7.22 (m)
(3h)	C ₆ H ₅	Mo	165 [a]	7.21 (m)
(3i)	C ₆ H ₅	W	173	7.16 (m)
(3j)	p-C ₆ H ₄ CH ₃	Mo	151	7.06(m), 2.36
(3k)	p-C ₆ H ₄ CH ₃	W	169	7.02(m), 2.39

[a] Zersetzung. [b] In CCl₄, rel. TMS int.; m = Multiplett.

Die grünen, im festen Zustand luftbeständigen Komplexe (3) lassen sich leicht anhand ihrer einfachen NMR-Spektren identifizieren. Die bandenreichen IR-Spektren sind im CO-Bereich einander ähnlich [z. B. für (3f): 2075 vw, 2066 m, 2035 sh, 2029 vs, 2010 s, 2000 vs, 1991 m, 1944 cm⁻¹ m]. Zur Sicherstellung wurde von (3h) die Kristall- und Molekülstruktur (Abb. 1) bestimmt^[5]. Die molekularen Parameter von (3h) entsprechen den von Vergleichsverbindungen^[1b, 6] abgeleiteten Erwartungen.

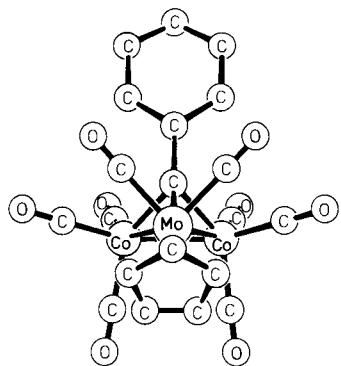


Abb. 1. Molekülstruktur des Hetero-Clusters (3h). Wichtigste Bindungslängen: Co—Co = 248.3(1), Co—Mo = 267.7(1), Co—C = 193.3(5), Mo—C = 210.4(7) pm; Bindungswinkel: CoMoCo = 55.28(3), CoCoMo = 62.36(2), CoCMo = 83.0(2), CoCCo = 79.9(3)°.

Die Komplexe (3) zeigen, daß die Chemie der Methyldin-Trimetall-Cluster, die bis jetzt nur für die Tricobaltverbindungen intensiv untersucht wurde, auch mit anderen Metallen

zu erschließen ist. Darüber hinaus bietet sich mit dem Einbau von Hetero-Metallatomen anstelle von Cobalt ein Syntheseverfahren an, das angesichts der Vielzahl cobalthaltiger Cluster eine große Anwendungsbreite verspricht. Erste Ergebnisse^[7] stützen diese Erwartung.

Typische Arbeitsvorschrift

2.34 g (3.1 mmol) CH₃CCo₃(CO)₈—AsMe₂—Mo(CO)₃Cp (2e) werden in 50 ml Cyclohexan 8 Tage bei 40°C gerührt. Nach Filtration und Einengen auf 20 ml wird an einer Kieselgel-Säule ($d=3$, $l=30$ cm) mit Hexan/Benzol (4 : 1) chromatographiert: Einem kurzen Vorlauf von CH₃CCo₃(CO)₉ folgt die grüne Lösung von (3e) und wird im Vakuum zur Trockne eingeengt. Umkristallisation aus 5 ml Hexan ergibt 1.24 g (75 %) (3e) in Form schwarzer Kristalle.

Eingegangen am 31. Juli 1978 [Z 84a]

- [1] Vgl. a) H. Vahrenkamp, Struct. Bonding (Berlin) 32, 1 (1977); b) G. Schmid, Angew. Chem. 90, 417 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 392 (1978); c) Beispiele aus jüngster Zeit: M. R. Churchill, F. J. Hollander, J. R. Shapley, D. S. Foote, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 534; L. J. Farrugia, J. A. K. Howard, P. Mitraphachachon, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, P. Woodward, ibid. 1978, 260.
- [2] Vgl. M. H. Chisholm, M. W. Extine, R. L. Kelly, W. C. Mills, C. A. Murillo, L. A. Rankel, W. W. Reichert, Inorg. Chem. 17, 1673 (1978).
- [3] Y. L. Baay, A. G. MacDiarmid, Inorg. Chem. 8, 986 (1969).
- [4] a) W. Ehrl, H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 106, 2550 (1973); b) H. J. Langenbach, H. Vahrenkamp, unveröffentlicht; c) R. Müller, H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 3910 (1977).
- [5] Orthorhombsisch, Pnma, $Z=4$; $a=1888.0(5)$, $b=1246.2(4)$, $c=905.6(2)$ pm; 1703 Reflexe, $R=0.036$.
- [6] R. J. Dellaca, B. R. Penfold, Inorg. Chem. 11, 1855 (1972); P. W. Sutton, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 89, 261 (1967).
- [7] F. Richter, H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 90, 916 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 11 (1978).

Ein Weg zu chiralen Clustern^[**]

Von Felix Richter und Heinrich Vahrenkamp^[*]

Unter den optisch aktiven Metallkomplexen^[1] kennt man bisher keinen, dessen Chiralität von der Verschiedenheit mehrerer Metallatome herrührt. Ein solcher Mehrkernkomplex könnte aufgrund einer Analogie zwischen Clustern und metallischen Oberflächen^[2] als Modellverbindung für asymmetrische Katalysen von Bedeutung sein. Wir berichten erstmals über μ_3 -verbrückte Dreikernkomplexe, deren tetraedrisches Gerüst aus vier verschiedenen Bausteinen zusammengesetzt ist.

Aus dem gut zugänglichen^[3] FeCo₂-Cluster (1) und seinen wie üblich^[4] hergestellten Substitutionsprodukten (2) werden durch die von uns aufgefundene $[(CO)_3Co—AsMe_2]_x$ -Eliminierung^[5] die neuen Cluster (3) mit drei verschiedenen Metallatomen erhalten. Die im festen Zustand dunkelroten bis schwarzen, in Lösung roten Komplexe (3) zeigen bandenreiche IR-Spektren im CO-Bereich [z. B. für (3b): 2080 s, 2038 vs, 2035 sh, 2020 s, 1998 s, 1985 m, 1895 cm⁻¹ vw]. Gewißheit über ihre Zusammensetzung gab das EI-Massenspektrum von (3a). Von den einzigen bisher bekannten Clustern mit drei verschiedenen Metallatomen^[6] unterscheiden sich die Verbindungen (3) durch die einfacheren Synthese und das Fehlen jeglicher Symmetrieelemente im Molekül.

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. F. Richter
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. P. Merbach, Universität Erlangen-Nürnberg, für das Massenspektrum.