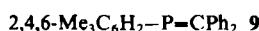
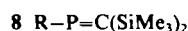


von **1a**,  $R' = R'' = \text{Ph}$  (+ 72<sup>[2]</sup>), lässt auf eine durch die unterschiedliche Orbitalgeometrie verursachte Alternanz der Werte von **2**,  $n=0, 1$  (entsprechend **8** und **9** bzw. **6**), gegenüber denen von **1**,  $n=1$ , schließen.



In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **6** werden die Signale der *E*- bzw. *Z*-ständigen Reste  $R'$  und  $R''$  bei verschiedenen chemischen Verschiebungen beobachtet, wobei die Signale der *E*-ständigen Substituenten  $R'$  die größere Tieffeldverschiebung und die größere P/H-Kopplung zeigen<sup>[8]</sup>. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von rohem **6c** spricht – wie erwartet – für das Vorliegen eines *E/Z*-Isomerengemisches ( $\approx 10:1$ ). Durch Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether (40–60°C) lassen sich *E*-**6c** und *Z*-**6c** rein gewinnen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von *E*-**6c** ( $R'=\text{SiMe}_3$ ) zeigt das SiMe<sub>3</sub>-Signal gegenüber dem von *Z*-**6c** die größere Tieffeldverschiebung und P/C-Kopplung. Für das CH<sub>3</sub>-Signal in *Z*-**6c** gilt das Analoge.

Die in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren beobachtete Alternanz gibt sich auch in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zu erkennen (Tabelle 2).

Tabelle 2. Vergleich von <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Verbindungen **9**, **1a** und **6b**.

Mesityl-P=CPh <sub>2</sub> <b>9</b>	$\alpha$		$\alpha$		$\alpha$	
	$\beta$	$\gamma$	$\beta$	$\gamma$	$\beta$	$\gamma$
$\delta(^{13}\text{C})$	193.7	237.6	128.3	164.8	138.1	178.8 [a]
$J[\text{Hz}]$	45.5	26.6	6.4	35.9	5.7	25.1

[a] Die umgekehrte Zuordnung von C<sub>a</sub> und C<sub>γ</sub> kann noch nicht ausgeschlossen werden.

In den Massenspektren von **6a** bis **6c** ist das durch Spaltung der P=C-Bindung unter Eliminierung von  $[\text{R}'\text{R}^2\text{C}=\text{C}=\text{CH}]^{8,9}$  gebildete Ion  $m/z$  275 der Basispeak.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **6b** bestätigt die angenommene stäbchenförmige Struktur für die Phosphabutatrien-Einheit (Abb. 1)<sup>[9]</sup>.

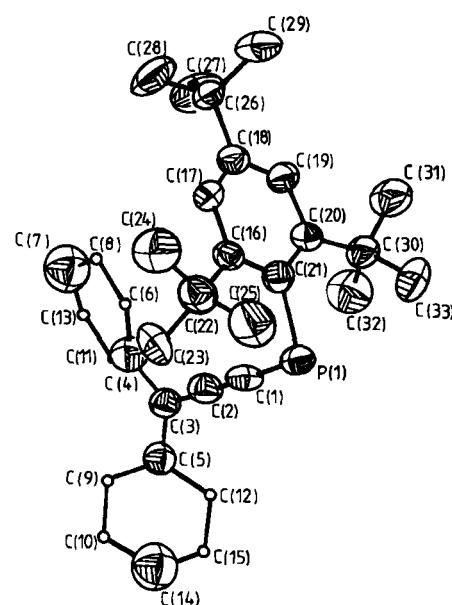


Abb. 1. Struktur von **6b** im Kristall  $\overline{\text{P}1}$ ,  $Z=2$ ,  $a=936.0(2)$ ,  $b=950.0(3)$ ,  $c=1840.0(7)$  pm,  $\alpha=80.91(3)$ ,  $\beta=85.59(2)$ ,  $\gamma=63.41(2)$ °,  $V=1444.7 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>; 2074 von 5720 unabhängigen Reflexen, 313 Parameter verfeinert;  $R_{\text{aniso}}=0.068$ ,  $R_w=0.064$ . Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1-C1 1.647(8), C1-C2 1.253(10), C2-C3 1.348(10), P1-C21 1.868(5), C3-C4 1.487(10), C3-C5 1.487(5); C21-P1-C1 98.4(3), P1-C1-C2 178.4(5), C1-C2-C3 178.3(6), C2-C3-C4 118.8(5), C2-C3-C5 121.9(6).

## Arbeitsvorschrift

**4b:** Zu 15.0 mmol  $n\text{BuLi}$  (1.6 N in *n*-Hexan) tropft man bei Raumtemperatur unter Schutzgas langsam eine Lösung von 3.97 g (15.0 mmol) **7b** in 35 mL wasserfreiem THF und erhitzt anschließend noch 1 h unter Rückfluß zum Sieden.

**6b:** Zur Lösung von 5.21 g (15.0 mmol) **3** in 45 mL wasserfreiem THF tropft man bei –78°C die dunkelrote Lösung von **4b**, lässt in 4 h auf Raumtemperatur kommen und erhitzt noch 3 h unter Rückfluß zum Sieden [10]. Nach dem Abziehen des Solvens wird in Petrolether (40–60°C) aufgenommen und über Kieselgel von den Salzen abfiltriert. Die klare gelbe Lösung wird an ausgeheiztem Kieselgel mit Petrolether/Benzol (9/1) chromatographiert. Umkristallisation aus wasserfreiem Ethanol liefert 3.15 g (45%) **6b**, leuchtend gelbe Kristalle,  $F_p=156\text{--}158$ °C.

Eingegangen am 16. Juli,  
veränderte Fassung am 5. August 1986 [Z 1861]

[1] Siehe z.B. Übersicht: R. Appel, F. Knoll, J. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.

[2] M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1809.

[3] R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 619.

[4] R. West, P. A. Carney, I. C. Mineo, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3788.

[5] R. West, P. C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 6156.

[6] K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 473 (1981) 85; A. H. Cowley, J. E. Kilduff, M. Pakulski, C. A. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1656; D. Gudat, E. Niecke, B. Krebs, M. Dartmann, *Chimia* 39 (1985) 277.

[7] T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4886.

[8] G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 433 (1978) 53; K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* 192 (1980) 33; G. Becker, W. Rössler, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 473 (1981) 7; siehe auch [1] und [6].

[9] Die beiden Phenylringe an C3 sind statistisch um die C5/C14- bzw. C4/C7-Achsen verteilt. Der besseren Übersicht halber ist jeweils nur eine Lage der Phenylringe gezeichnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52018, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[10] Wenn man das Reaktionsgemisch **3** + **4b** nicht zum Sieden erhitzt, lässt sich das Chlorphosphoran **5b** rein isolieren.

## Eine Beobachtung der Gleichgewichtsreaktion 2 $M=M\rightleftharpoons M_4$ ( $M=\text{Übergangsmetall}$ ); Synthese und Struktur von Hexaisopropoxydilanthan und seinem Dimer\*\*

Von Malcolm H. Chisholm\*, David L. Clark,  
Kirsten Folting und John C. Huffman

Lediglich bei einigen Elementen der zweiten Periode sind Mehrfachbindungssysteme unter Standardbedingungen stabil; z. B. ist  $\text{N}=\text{N}$  stabiler als  $\text{N}_x$ . Aber schon  $\text{P}=\text{P}$  dimerisiert zu  $\text{P}_4$  und oligomerisiert zu  $\text{P}_x$ . Bei Komplexen mit Mehrfachbindungen zwischen Metallatomen wird die Umwandlung in Cluster durch Ligandeneffekte, seien sie sterischer oder elektrostatischer Natur, verhindert<sup>[11]</sup>. Seit unserer ersten Synthese von Verbindungen der Formel  $[(\text{RO})_3\text{M}\equiv\text{M}(\text{OR})_3]$ ,  $\text{M}=\text{Mo}^{[2]}$  und  $\text{W}^{[3]}$ , haben wir nach Hinweisen auf die Dimerisierung der  $[\text{M}\equiv\text{M}]^{6+}$ -Einheit gefahndet, wobei 12e- $\text{M}_4$ -Cluster mit Alkoxidliganden entstehen sollten. Obwohl wir eine Reihe von 12e-Mo<sub>4</sub>-Clustern mit Halogenid- und Alkoxidliganden charakterisiert haben<sup>[4-6]</sup>, gelang uns dies nicht bei einem  $[\text{M}_4(\text{OR})_12]$ -Cluster; entweder konnten keine Kristalle für eine Röntgen-

[\*] Prof. Dr. M. H. Chisholm, D. L. Clark,

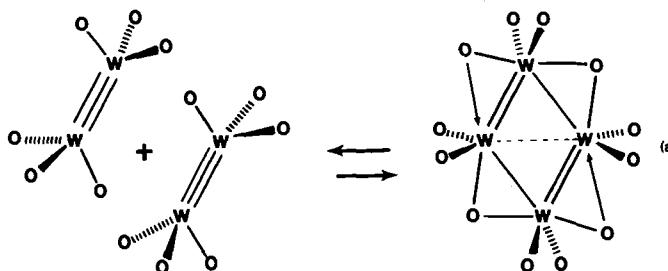
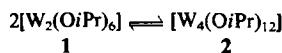
K. Folting, Dr. J. C. Huffman

Department of Chemistry, Indiana University

Bloomington, IN 47405 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem Rubbel Computing Center der Indiana University unterstützt.

Strukturanalyse erhalten werden, oder die  $[M \equiv M]^{6+}$ -Einheit wurde zu leicht oxidiert<sup>[7,8]</sup>. Erst in Kenntnis der Faktoren, die die Oxidation fördern, gelang es uns jetzt, einen schwarzen, kristallinen Komplex der Zusammensetzung  $[W(OiPr)_3]$  (Elementaranalyse) zu isolieren, der einer kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Benzol folge vierkernig ist<sup>[9]</sup>. Wir berichten hier über die Charakterisierung von  $[W_2(OiPr)_6]$  1, das mit dem Dimer  $[W_4(OiPr)_12]$  2 im Gleichgewicht steht. Dies ist unseres Wissens das erste Beispiel für die reversible Dimerisierung eines Zweikernkomplexes mit einer Mehrfachbindung zwischen den Metallatomen, wie sie in Gleichung (a) schematisch skizziert ist. Kondensationsreaktionen zwischen solchen Komplexen sind bekannt<sup>[10,11]</sup>.



Die Zugabe von sechs Äquivalenten Isopropylalkohol zu einer Lösung von  $[W_2(OtBu)_6]$ <sup>[3]</sup> in Dimethoxyethan (DME) ergibt eine braune Lösung, aus der beim Abkühlen dunkle Kristalle ausfallen. Diese enthalten nach einer Röntgen-Strukturanalyse die Komplexe 1 und 2 im Verhältnis 1 : 1<sup>[12]</sup>.

Mit der strukturellen Charakterisierung des Zweikernkomplexes 1 (Abb. 1 oben) gelang erstmals auch die eines freien  $[W_2(OR)_6]$ -Komplexes. Die  $W \equiv W$ -Bindung ist in 1 mit 2.315(2) Å etwas kürzer als im Addukt  $[W_2(OiPr)_6(py)_2]$  (2.332(1) Å)<sup>[3]</sup>. Die W-O-Abstände (1.86–1.88 Å) sprechen für beträchtliche O–W–π-Rückbindung<sup>[13]</sup>.

Die Struktur des  $W_4$ -Clusters 2 (Abb. 1 unten) ist gekennzeichnet durch einen Rhombus von Metallatomen mit zwei kleinen ( $W(1)$ – $W(2)$ ,  $W(1)'$ – $W(2)'$  = 2.502(2) Å) und zwei großen M-M-Abständen ( $W(1)$ – $W(2)'$ ,  $W(2)$ – $W(1)'$  = 2.733(2) Å); der  $W(1)$ – $W(1)'$ -Abstand ist mit 2.807(2) Å ebenfalls noch so kurz, daß bindende Wechselwirkungen zwischen diesen Atomen vorliegen können. Die Struktur von 2 wird komplettiert durch vier kantenverbrückende Alkoxidliganden, deren O-Atome in der  $W_4$ -Ebene liegen, sowie durch acht terminale Alkoxidliganden, von denen je zwei an ein W-Atom gebunden sind; vier davon liegen unterhalb und vier oberhalb der  $W_4$ -Ebene. Die  $WO_4$ -Einheiten können als Fragmente einer trigonal-bipyramidalen Struktur angesehen werden, bei denen eine äquatoriale OR-Gruppe fehlt. Diese würde im Clusterzentrum liegen; die terminalen und verbrückenden Alkoxidliganden nehmen die übrigen äquatorialen bzw. axialen Positionen ein. Der verzerrte 12e- $W_4$ -Rhombus könnte durch eine Jahn-Teller-Verzerrung zweiter Ordnung aus einem regulären –  $W(1)$ – $W(2)$  =  $W(1)$ – $W(2)'$  – 10e- $[W_4(OR)_{12}]^{2+}$ -Cluster entstanden sein (vgl. die 8e- und 10e-Rhombe von  $[W_4(OEt)_n]^{n+}$  ( $n=0$  bzw. 2)<sup>[14]</sup>). Neben der Asymmetrie im  $W_4$ -Gerüst ist auch die in den  $W_2(\mu\text{-}OR)$ -Einheiten mit kurzer W-W-Bindung bemerkenswert:  $W(2)$ – $O(23)$  = 1.87(2) Å,  $W(1)$ – $O(23)$  = 2.59(4) Å.

Trotz der Empfindlichkeit der Alkoxidbrücken ist 2 auf der NMR-Zeitskala in  $[D_8]\text{Toluol}$  bei 16°C ein statisches

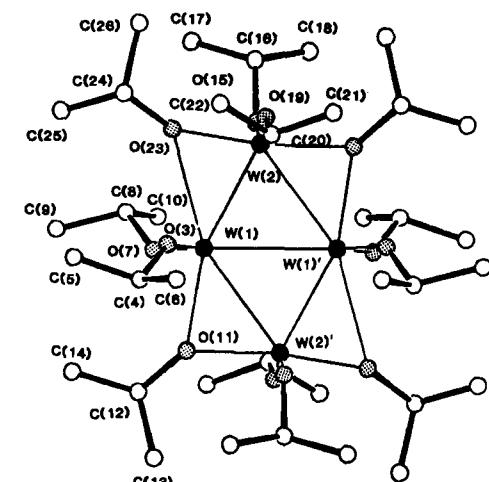
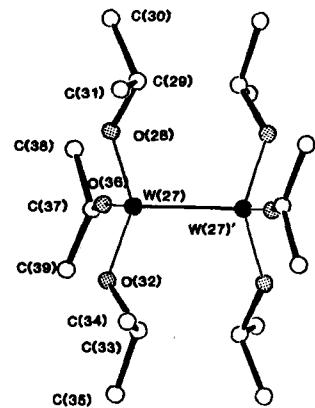


Abb. 1. Oben: Zentrosymmetrische Molekülsstruktur von  $[W_2(OiPr)_6]$  1 im Kristall (Kugel-Stab-Zeichnung). Bindungsängen [Å] und -winkel [°] (Mittelwerte wo angebracht): W–W = 2.315(2), W–O = 1.87(1), W–W–O = 106.7(7), O–W–O = 112.1(9). – Unten: Zentrosymmetrische Molekülsstruktur von  $[W_4(OiPr)_{12}]$  2 im Kristall (Kugel-Stab-Zeichnung). Bindungsängen [Å] und -winkel [°] (Mittelwerte wo angebracht): W(1)–W(2) = 2.502(1), W(1)–W(2)' = 2.733(1), W(1)–W(1)' = 2.807(2), W(1)–O(3) = 1.91(1), W(1)–O(7) = 1.89(1), W(1)–O(11) = 2.18(1), W(1)–O(23) = 2.59(3), W(2)–O(19) = 1.99(1), W(2)–O(15) = 1.89(2), W(2)–O(23) = 1.87(2), W(2)–O(11)' = 1.98(1); O(3)–W(1)–O(7) = 122.9(6), O(11)–W(1)–O(23) = 155.9(6), O(23)–W(2)–O(11)' = 172(1), O(15)–W(2)–O(19) = 150.2(7).

Molekül. Wie nach der Struktur im Kristall zu erwarten war, zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vier Signale für die CH-Gruppen der Isopropoxid-Liganden im Verhältnis 2:2:1:1. Beim Erwärmen der Lösung verschwinden alle Signale von 2, und die von 1 tauchen auf; die Umwandlung ist bei 65°C vollständig, die Lösung ist dann schwach gelb. Bei schnellem Abkühlen auf +16°C kommen die Signale von 2 langsam wieder zum Vorschein; demnach existiert für die Dimerisierung von 1 eine beträchtliche Energiebarriere.

Der Cluster  $[W_4(OiPr)_6]$  2 lässt sich  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch rein durch Kristallisation aus dem Reaktionsgemisch von  $[W_2(OtBu)_6]$  und  $iPrOH$  in Hexan oder Toluol bei 0°C gewinnen. Das 1:1-Gemisch von 1 und 2 wird durch Kristallisation aus DME-Lösung erhalten. Bei 65°C in Hexan, Toluol oder Benzol ist nur 1 vorhanden. Da die gegenseitige Umwandlung  $1 \rightleftharpoons 2$  eine Aktivierungsenergie erfordert, sollte sich unter bestimmten Bedingungen die Reaktivität jeder der beiden Spezies getrennt untersuchen lassen.

Eingegangen am 26. August 1986 [Z 1908]

- [1] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982.
- [2] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, C. A. Murillo, W. W. Reichert, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1801.
- [3] M. Akiyama, M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, D. A. Haitko, D. Little, P. E. Fanwick, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2266.
- [4] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, R. L. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7100.
- [5] M. H. Chisholm, R. J. Errington, K. Folting, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2025.
- [6] M. H. Chisholm, D. L. Clark, J. C. Huffman, *Polyhedron* 107 (1985) 1234.
- [7] M. Akiyama, D. Little, M. H. Chisholm, D. A. Haitko, J. Leonelli, F. A. Cotton, M. W. Extine, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 779.
- [8] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, C. C. Kirkpatrick, J. Leonelli, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6093.
- [9] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, C. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 222.
- [10] R. N. McGinnis, T. R. Ryan, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7900.
- [11] R. E. McCarley, T. R. Ryan, C. C. Torardi, *ACS Symp. Ser.* 155 (1981) 44.
- [12] Datensammlung der Röntgen-Strukturanalyse bei  $-156^{\circ}\text{C}$ . Raumgruppe  $\overline{P}1$ :  $a = 12.277(3)$ ,  $b = 12.890(3)$ ,  $c = 12.118(3)$  Å;  $\alpha = 94.60(1)$ ,  $\beta = 81.86(1)$ ,  $\gamma = 83.92(1)$ ;  $Z = 1$ ,  $V = 1878.99$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.915$  g cm $^{-3}$ . 7316 Reflexe gemessen, 4935 unabhängige Intensitäten, 4042 mit  $F > 3\sigma(F)$ ,  $R(F) = 0.0746$ ,  $R_w(F) = 0.0691$ . Die Struktur wurde mit einer Kombination von Direkten Methoden (MULTAN 78) und Fourier-Techniken gelöst. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Hälften zweier verschiedener zentrosymmetrischer Wolframkomplexe (1 und 2). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52087, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] M. H. Chisholm, *Polyhedron* 2 (1983) 681.
- [14] F. A. Cotton, A. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 113.

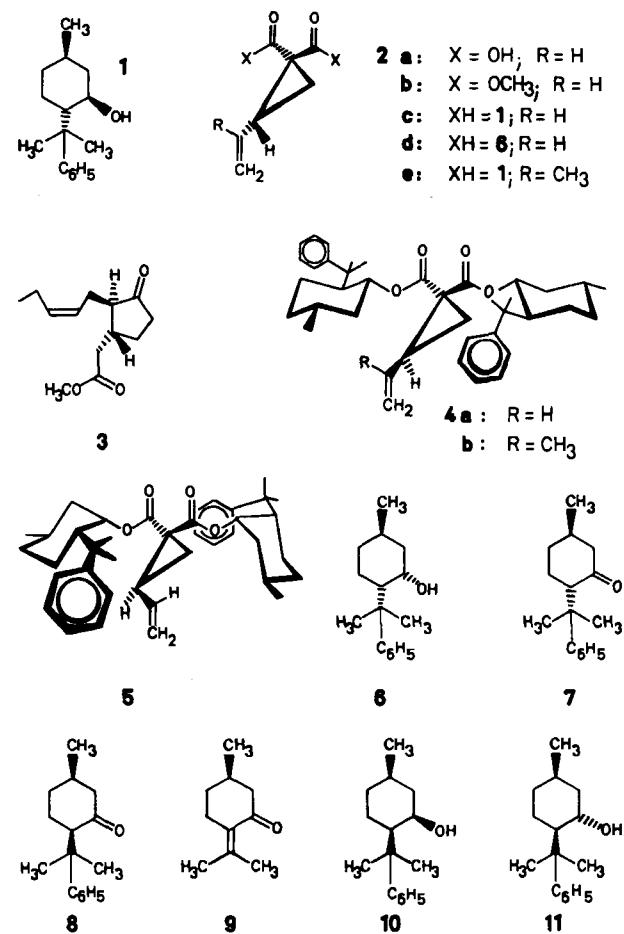
### Mit (+)-8-Phenylneomenthol zum enantiomerenreinen (-)-Methyljasmonat\*\*

Von Gerhard Quinkert\*, Hans-Günther Schmalz,  
Elmar M. Dzierzynski, Gerd Dürner und Jan W. Bäts  
Professor Vladimir Prelog zum 80. Geburtstag gewidmet

(-)-8-Phenylmenthol 1<sup>[1]</sup> bewährte sich als chirales Hilfsreagens<sup>[3]</sup> bei der Herstellung von (*R*)-(+)2-Vinyl-1,1-cyclopropanedicarbonsäure-dimethylester 2b<sup>[4]</sup>, einem chiralen Baustein für die Synthese von enantiomerenreinem (+)-Östron<sup>[5]</sup> oder (-)-Norgestrel<sup>[6]</sup>. (+)-8-Phenylmenthol *ent*-1 wäre als chirales Hilfsreagens für die Synthese von enantiomerenreinem (-)-Methyljasmonat 3<sup>[7,8]</sup> via (*S*)(-)2-Vinyl-1,1-cyclopropanedicarbonsäure-dimethylester *ent*-2b willkommen, ist aber nur sehr schwer zugänglich<sup>[2b]</sup>. So konnte der chirale Synthesebaustein *ent*-2b bislang auch nur auf dem Umweg der Diastereomerisierung von 2c zu 4a<sup>[7,9]</sup> gewonnen und in 3 überführt werden.

Wie eine Analyse der stereoelektronischen Voraussetzungen für die Cyclopropanierung durch S<sub>N</sub>C<sub>2</sub>-Reaktion<sup>[10]</sup> nahelegt, sollte (+)-8-Phenylneomenthol 6 ähnlich wirken wie *ent*-1. Tatsächlich erhält man durch Reaktion von 6 (unter Mitwirkung von Imidazol und 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) mit Malonsäure-dichlorid den entsprechenden Malonsäure-diester (Fp = 132 °C,  $[\alpha]_{D}^{20} = +31.4^{\circ}$ ; Ausbeute >80%) und hieraus durch Umsetzung

mit (*E*)-1,4-Dichlor-2-butnen (analog zur Herstellung von 2c nach<sup>[5]</sup>) die Diastereomere 5 (mit 57proz. Ausbeute bezogen auf den Malonsäurediester) und 2d im Verhältnis von 92:8<sup>[11,12]</sup>. Die sperrige Dreiring-Verbindung 5, die glatt von 2d abgetrennt werden kann, geht nach Esterhydrolyse und Behandlung der resultierenden Dicarbonsäure mit Diazomethan (analog zur Herstellung von 2b nach<sup>[5]</sup>) in *ent*-2b über. Damit ist die Synthese von enantiomerenreinem 3<sup>[7]</sup> beträchtlich vereinfacht worden.



Das neue chirale Hilfsreagens 6 lässt sich bequem und viel leichter als die chirale Hilfskomponente (+)-8-Phenylisomenthol 11<sup>[2a,3b]</sup> durch Reduktion eines Gemisches aus (-)-8-Phenylmenthon 7 und (+)-8-Phenylisomenthon 8 mit NaBH<sub>4</sub> und damit aus technischem (*R*)-(+)-Pulegon 9 gewinnen (Gesamtausbeute an 6 bezogen auf 85proz. 9: 47%).

Tabelle 1. Werte der spezifischen optischen Drehung in CHCl<sub>3</sub>.

Verb.	1	6	7	8	10	11
$[\alpha]_D^{20} [\text{°}]$	-32.8	+36.1	-63.7	+89.4	-46.3	+16.0
c [g/100 mL]	1.00	0.75	0.72	1.42	0.61	0.76

Tabelle 1 enthält die Werte der spezifischen optischen Drehung für die erwähnten Menthon- oder Menthol-Derivate<sup>[14]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

68 g des Rohprodukts, das durch kupfer-katalysierte Addition von Phenylmagnesiumbromid an 9 (≈ 85proz., Fluka) und Äquilibrierung des entstan-

[\*] Prof. Dr. G. Quinkert, Dr. H.-G. Schmalz,  
Dipl.-Chem. E. M. Dzierzynski, Dr. G. Dürner, Dr. J. W. Bäts  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Qu 15-20), vom Bundesministerium für Wirtschaft (Projekt AIF Nr. 5811), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Hoechst AG gefördert.