

von **1a**, $R' = R'' = \text{Ph}$ (+ 72^[2]), 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 ¹H-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^[8]. Das ¹H-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 ¹H-NMR-Spektrum von *E*-**6c** ($R' = \text{SiMe}_3$) zeigt das SiMe₃-Signal gegenüber dem von *Z*-**6c** die größere Tieffeldverschiebung und *P*/*C*-Kopplung. Für das CH₃-Signal in *Z*-**6c** gilt das Analoge.

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

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

	α Mesityl-P=CPh ₂ 9	α β Aryl-P=C=CPh ₂ 1a	α β γ Aryl-P=C=C=CPh ₂ 6b
		α β	α β γ
$\delta(^{13}\text{C})$	193.7	237.6 128.3	164.8 138.1 178.8 [a]
<i>J</i> [Hz]	45.5	26.6 6.4	35.9 5.7 25.1

[a] Die umgekehrte Zuordnung von C_α und C_γ kann noch nicht ausgeschlossen werden.

In den Massenspektren von **6a** bis **6c** ist das durch Spaltung der P=C-Bindung unter Eliminierung von $[\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CH}]^{\oplus\oplus}$ gebildete Ion m/z 275 der Basispeak.

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

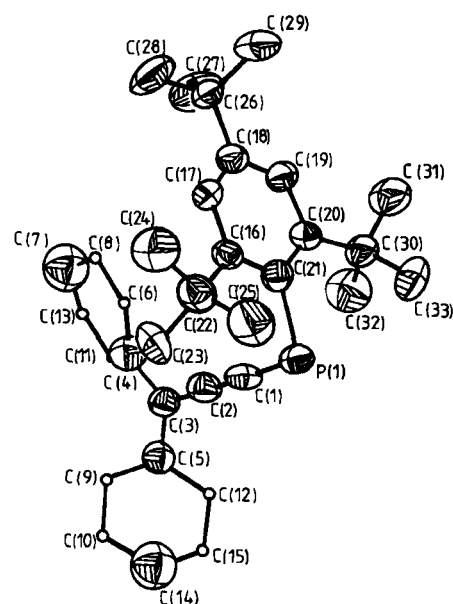


Abb. 1. Struktur von **6b** im Kristall $P\bar{1}$, $Z=2$, $a=936.0(2)$, $b=950.0(3)$, $c=1840.0(7)$ pm, $\alpha=80.91(3)$, $\beta=85.59(2)$, $\gamma=63.41(2)^\circ$, $V=1444.7 \cdot 10^6$ pm³; 2074 von 5720 unabhängigen Reflexen, 313 Parameter verfeinert; $R_{\text{min}}=0.068$, $R_w=0.064$. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: 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*BuLi (1.6N 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, $F_p = 156\text{--}158^\circ\text{C}$.

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 Chlorphosphan **5b** rein isolieren.

Eine Beobachtung der Gleichgewichtsreaktion $2 \text{M} \rightleftharpoons \text{M}_4$ ($\text{M} = \text{Übergangsmetall}$); Synthese und Struktur von Hexaisopropoxydiwolfram 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 $\text{N} \equiv \text{N}$ stabiler als N_x . Aber schon $\text{P} \equiv \text{P}$ dimerisiert zu P_4 und oligomerisiert zu P_x . Bei Komplexen mit Mehrfachbindungen zwischen Metallatomen wird die Umwandlung in Cluster durch Ligandeneffekte, seien sie sterischer oder elektrostatischer Natur, verhindert^[1]. 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- M_4 -Cluster mit Alkoxidliganden entstehen sollten. Obwohl wir eine Reihe von 12e- Mo_4 -Clustern mit Halogenid- und Alkoxidliganden charakterisiert haben^[4–6], 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
Wrubel Computing Center der Indiana University unterstützt.

The diagram shows the asymmetric unit of the title compound, $[\text{W}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. It features a central tungsten atom, W(27), coordinated by two bidentate ligands and two water molecules. The bidentate ligands are represented by the atoms C(29), C(30), C(31), C(32), C(33), C(34), C(35), C(36), C(37), C(38), and C(39). The water molecules are represented by O(28) and O(32). The tungsten atom is also coordinated by two water molecules, W(27') and W(27''), which are shown as dashed lines. The diagram is a ball-and-stick model with thermal ellipsoids at the 50% probability level.

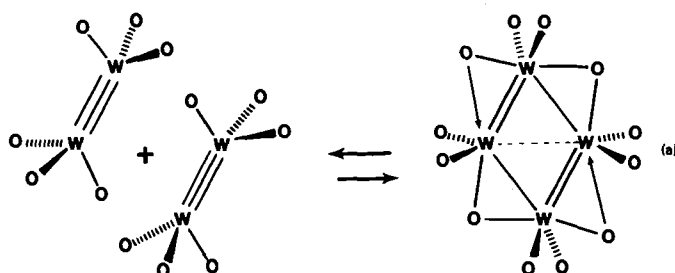


Abb. 1. Oben: Zentrosymmetrische Molekülstruktur von $[\text{W}_2(\text{OiPr})_6]$ **1 im Kristall (Kugel-Stab-Zeichnung). Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Mittelwerte wo angebracht): W-W = 2.315(2), W-O = 1.87(1); W-W-O = 106.7(7), O-W-O = 112.1(9). - Unten: Zentrosymmetrische Molekülstruktur von $[\text{W}_2(\text{OiPr})_{12}]$ **2** im Kristall (Kugel-Stab-Zeichnung). Bindungslängen [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), O(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 ^1H -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.

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

Angew. Chem. 98 (1986) Nr. 11

- [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. Exline, 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. Exline, *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°C . Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 12.277(3)$, $b = 12.890(3)$, $c = 12.118(3)$ Å; $\alpha = 94.60(1)$, $\beta = 81.86(1)$, $\gamma = 83.92(1)^{\circ}$; $Z = 1$, $V = 1878.99$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.915$ 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 Kristallstrukturuntersuchung 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.

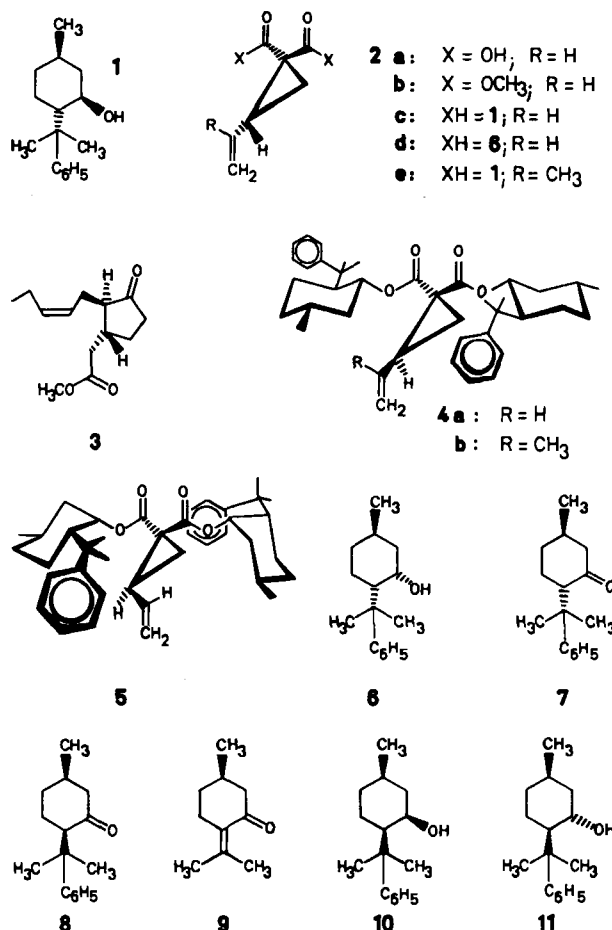
Mit (+)-8-Phenylneomenthol zum enantiomerenreinen (-)-Methyljasmonat**

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

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

Wie eine Analyse der stereoelektronischen Voraussetzungen für die Cyclopropanierung durch S_{CN}-Reaktion^[10] 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 CH₂Cl₂) mit Malonsäure-dichlorid den entsprechenden Malonsäure-diester (Fp = 132°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +31.4^{\circ}$; Ausbeute > 80%) und hieraus durch Umsetzung

mit (E)-1,4-Dichlor-2-buten (analog zur Herstellung von 2c nach^[5]) die Diastereomere 5 (mit 57proz. Ausbeute bezogen auf den Malonsäurediester) und 2d im Verhältnis von 92:8^[11,12]. 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^[5]) in ent-2b über. Damit ist die Synthese von enantiomerenreinem 3^[7] beträchtlich vereinfacht worden.



Das neue chirale Hilfsreagens 6 läßt sich bequem und viel leichter als die chirale Hilfskomponente (+)-8-Phenylisomenthol 11^[2a,3b] durch Reduktion eines Gemisches aus (-)-8-Phenylmenthon 7 und (+)-8-Phenylisomenthon 8 mit NaBH₄ und damit aus technischem (R)-(+)-Pulegon 9 gewinnen (Gesamtausbeute an 6 bezogen auf 85proz. 9: 47%).

Tabelle 1. Werte der spezifischen optischen Drehung in CHCl₃.

Verb.	1	6	7	8	10	11
$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$	-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^[14].

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. Bats
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.