

- [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°C . Raumgruppe $\overline{P}1$: $a = 12.277(3)$, $b = 12.890(3)$, $c = 12.118(3)\text{ \AA}$; $\alpha = 94.60(1)$, $\beta = 81.86(1)$, $\gamma = 83.92(1)^{\circ}$; $Z = 1$, $V = 1878.99\text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.915\text{ g cm}^{-3}$. 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.

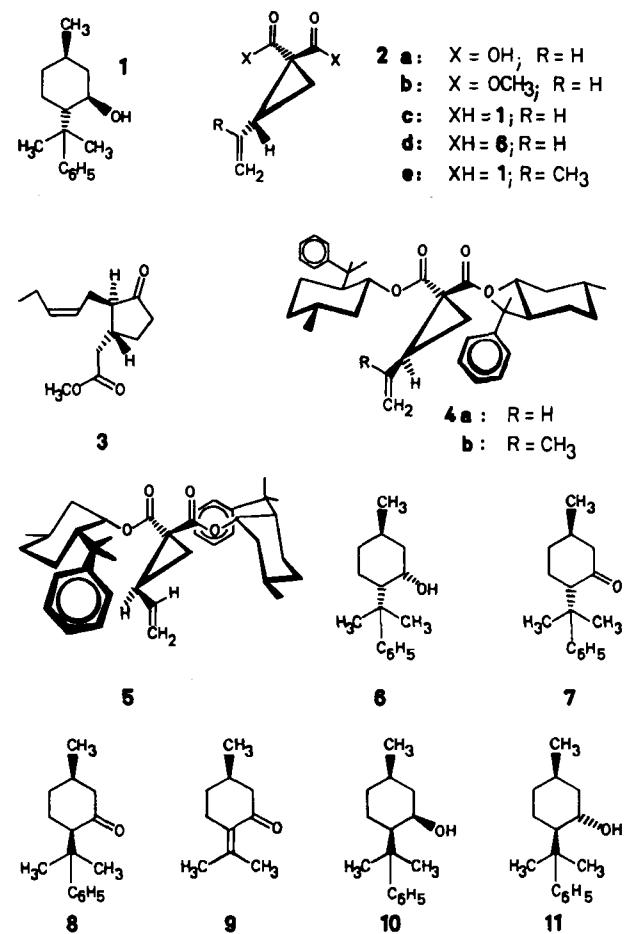
Mit (+)-8-Phenylneomenthol zum enantiomerenreinen (-)-Methyljasmonat**

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^[1] bewährte sich als chirales Hilfsreagens^[3] bei der Herstellung von (*R*)-(+)2-Vinyl-1,1-cyclopropanedicarbonsäure-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-cyclopropanedicarbonsäure-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_NC₂-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, $[\alpha]_{D}^{20} = +31.4^{\circ}$; Ausbeute >80%) und hieraus durch Umsetzung

mit (*E*)-1,4-Dichlor-2-butnen (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
$[\alpha]_D^{20} [^{\circ}]$	-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. Bäts
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

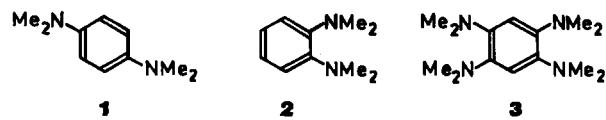
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Qu 15-20), vom Bundesministerium für Wirtschaft (Projekt AIF Nr. 5811), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Hoechst AG gefördert.

denen Gemisches aus **7** und **8** mit ethanolischer Kaliumhydroxidlösung (vorher: 54/46, nachher: 84/16) gewonnen worden ist [2a], löst man in 450 mL wasserfreiem Methanol und gibt bei -7°C unter kräftigem Rühren portionsweise 5.65 g NaBH₄ zu. Man führt die Mischung, die sich dabei auf Raumtemperatur erwärmt, noch 4 h. Nach Zusatz von 85 mL 2 N Salzsäure und 70 mL gesättigter wässriger Ammoniumchloridlösung und üblicher Aufarbeitung erhält man 68 g öliges Produkt, das laut HPLC im wesentlichen aus dem stereoisomeren Alkoholen **6**, **10** und **1** (68 : 19 : 13) besteht. Durch präparative HPLC (Isohexan/Essigester = 10 + 0.8, einmal wiederholt) und Kugelrohrdestillation (0.04 Torr/160°C Badtemperatur) lassen sich 32 g **6** gewinnen [$[\alpha]^{20} = +36.1$ (589), +37.5 (578), +42.1 (546), +71.0 (436), +107.5° (365 nm) ($c = 0.75 \text{ g}/100 \text{ mL}$ in CHCl₃)].

Eingegangen am 16. Juni,
veränderte Fassung am 15. Juli 1986 [Z 1819]

- [1] **1:** [(1*R*,2*S*,5*R*)-5-Methyl-2-(1-methyl-1-phenylethyl)cyclohexanol] ist nach den summarischen Angaben in [2] hergestellt und durch präparative HPLC gereinigt worden.
- [2] a) E. J. Corey, H. E. Ensley, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6908; b) H. E. Ensley, C. A. Parnell, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 1610.
- [3] a) H. Kipphardt, D. Enders, *Kontakte (Darmstadt)* 1985, (2) 37; b) J. K. Whitesell, C.-L. Liu, C. M. Buchanan, H.-H. Chen, M. A. Minton, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 551.
- [4] Der *R*-Chiralitätssinn ist durch Einkristall-Moleküstrukturanalyse beim Salz aus je einem Äquivalent der Säure **2a** und (-)-Brucin bestimmt worden: [C₂₃H₂₇N₂O₄]⁰[C₇H₉O₄]⁰ · 2H₂O-Komplex, orthorhomatisch, Raumgruppe *P*₂₁2₁2₁; $a = 7.9247(6)$, $b = 12.455(1)$, $c = 28.719(3)$ Å; $V = 2834.6(8)$ Å³; $M_r = 586.64$, $Z = 4$, $\rho_{\text{rel}} = 1.377 \text{ g}/\text{cm}^3$; Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer; Cu_{Kα}-Strahlung, Quadrant bis $2\theta = 110^{\circ}$, 1851 unabhängige Reflexe mit $I > \sigma(I)$; Strukturbestimmung mit direkten Methoden. $R(F) = 0.039$, $wR(F) = 0.040$; SDP-Programmsystem. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51965, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] G. Quinkert, U. Schwartz, H. Stark, W.-D. Weber, F. Adam, H. Baier, G. Frank, G. Dürner, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 1999.
- [6] H. Baier, G. Dürner, G. Quinkert, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1054.
- [7] G. Quinkert, F. Adam, G. Dürner, *Angew. Chem.* 94 (1982) 866; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 856; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1777.
- [8] Zu den bislang bekannten gewordenen 24 Synthesen von **3**, *rac*-**3** oder **3**/*ent*-**3**+**1** siehe *SYNFORM* 1 (1983) 33; **3** (1985) 125.
- [9] G. Quinkert in W. Bartmann, B. M. Trost (Hrsg.): *Selectivity - a Goal for Synthetic Efficiency*, Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 213.
- [10] G. Quinkert, H. Stark, *Angew. Chem.* 95 (1983) 651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 637.
- [11] Das Diastereomerengemisch besteht laut HPLC-Analyse aus **5** und **2d** im Verhältnis von 92 : 8. Das daraus erhältliche Gemisch der enantiomeren Dimethylester besteht laut NMR-Analyse (in Gegenwart von Eu(tfc)₃ in CDCl₃ bei Raumtemperatur) und der spezifischen optischen Drehung in CCl₄ aus *ent*-**2b** und **2b** im Verhältnis von 11.8 : 1.
- [12] Die Chiralität-übertragende Cyclopropanierung hat sich bis jetzt bei der Herstellung des Synthesebausteins **2c** (und **4a** im Verhältnis von 98 : 2 [6]), **5** (und **2d** im Verhältnis von 92 : 8) oder **2e** (und **4b** im Verhältnis von 84 : 16 [13]) bewährt.
- [13] G. Quinkert, H.-G. Schmalz, E. Walzer, S. Groß, G. Dürner, J. W. Bats, *Angew. Chem.* 98 (1986) 732; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 732.
- [14] Alle in dieser Zuschrift genannten neuen chemischen Verbindungen sind durch korrekte Elementaranalysen und umfangreiche spektroskopische Daten belegt.

„Wursters-Blau“-Salzen seit mehr als 100 Jahren bekannt ist^[2]. Auch 1,2-Bis(dimethylamino)benzol **2** wurde bereits im vorigen Jahrhundert beschrieben^[3]. Um so überraschender ist, daß 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol **3**, das die Strukturelemente von **1** und **2** kombiniert, offenbar bis heute nicht dargestellt worden war, obwohl 1,2,4,5-Tetraaminobenzol – ebenfalls seit 100 Jahren – eine besonders leicht zugängliche Verbindung ist^[4]. **3** interessierte uns wegen seiner erwarteten Donor-Eigenschaften, aber auch im Zusammenhang mit Untersuchungen von Verbindungen mit räumlich benachbarten Dimethylamino-Gruppen, die als „Protonenschwämme“ bekannt wurden^[5].



Konventionelle Methoden^[6] ermöglichten keine Permethylierung von 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, doch konnte diese erreicht werden, als das Tetrahydrochlorid nach *Borch* und *Hassid*^[7] in Acetonitril mit 36.5 proz. wässriger Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von Na[B(CN)₃] unter Argon umgesetzt wurde. Sublimation ergab analysenreines **3** in farblosen Kristallen (Fp = 95°C, 27% Ausbeute). Durch Oxidationsmittel wie Luftsauerstoff, Brom oder Iod wird **3** in Lösung leicht unter Grünfärbung oxidiert.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** (CDCl₃, 360 MHz) weist erwartungsgemäß nur zwei Singulette bei $\delta = 2.76$ (24 H) und 6.56 (2 H) auf. Das Massenspektrum [m/z 250 (100%, M^{\oplus}), 235 (6), 220 (12), 125 (3, $M^{2\oplus}$)] entspricht der Struktur. IR-Absorptionen [$\tilde{\nu} = 2980$ (m), 2940 (m), 2820 (m), 2790 (m), 1510 (s) cm⁻¹; KBr] und UV-Spektrum [λ_{max} (lg ϵ) = 320 (3.68), 278 (3.85), 242 (4.32) nm; Acetonitril] stützen ebenfalls die angenommene Struktur.

Die Cyclovoltammetrie weist **3** als einen sehr starken Elektron-Donor aus. Unter den in der Legende von Abbildung 1 angegebenen Bedingungen sind die beiden ersten Oxidationsschritte nicht trennbar und entsprechen $E_{\text{ox}} = -0.266$ V. Ein drittes Elektron wird, ebenfalls reversibel, bei $E_{\text{ox}} = +1.266$ V abgegeben. Unter analogen Meßbedingungen wurden für **1** das erste Oxidationspotential, das der Radikalkation-Bildung von Wursters Blau entspricht, zu $E_{\text{ox}} = -0.206$ V und das zweite Oxidationspotential zu $E_{\text{ox}} = +0.378$ V bestimmt.

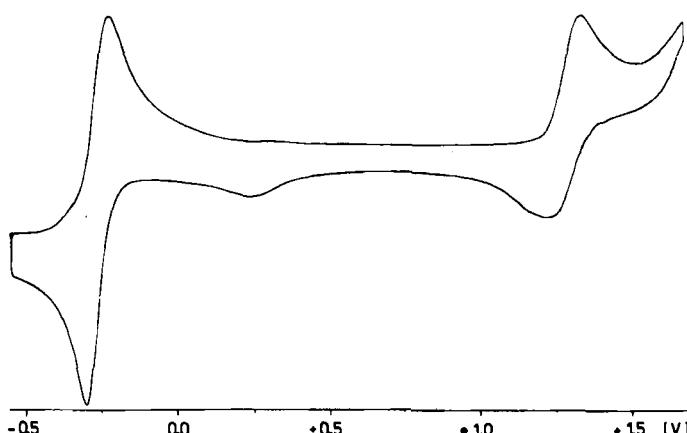


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von **3** [Acetonitril/0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat, „Glassy Carbon Electrode“ gegen Ag/Ag⁺; Ferrocen-Korrektur, $v = 220 \text{ mV s}^{-1}$].

1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol, ein neuer Elektron-Donor mit ungewöhnlichen Eigenschaften**

Von Karin Elbl, Claus Krieger und Heinz A. Staab*

1,4-Bis(dimethylamino)benzol **1** ist wegen seiner großen Donor-Stärke einer der bestuntersuchten Elektron-Donoren der Organischen Chemie, dessen Oxidation zu den

* Prof. Dr. H. A. Staab, Dipl.-Chem. K. Elbl, C. Krieger
Abteilung Organische Chemie
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg

** Elektron-Donor-Acceptor-Verbindungen, 42. Mitteilung. – 41. Mitteilung: [1].