

- [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.

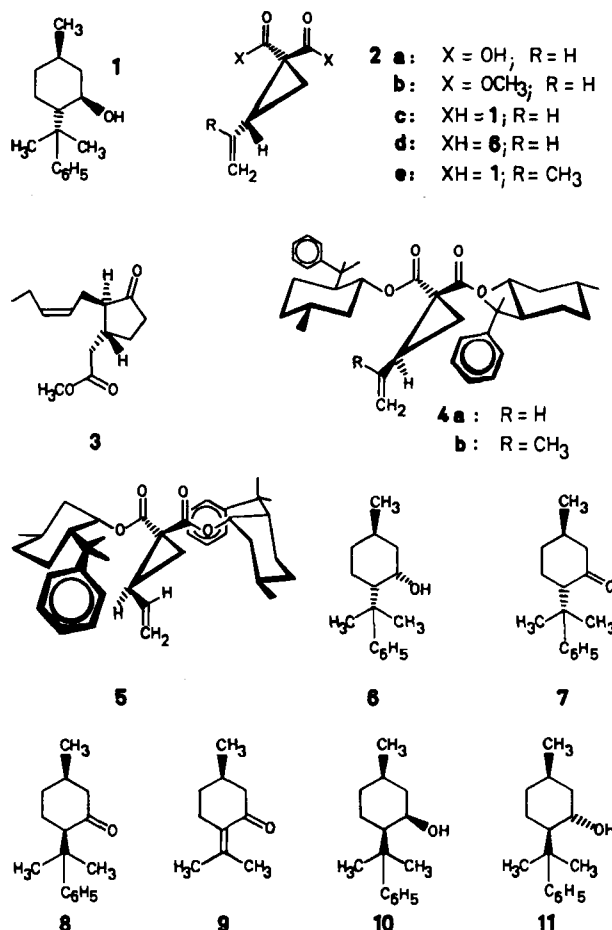
Mit (+)-8-Phenylneomenthol zum enantiomerenreinen (-)-Methyljasmonat**

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 $S_{\text{CN}}2$ -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 CH_2Cl_2) 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 **85**proz. **9**: 47%).

Tabelle 1. Werte der spezifischen optischen Drehung in CHCl_3 .

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** (≈ 85 proz., 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.

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 NaBH_4 zu. Man rührt die Mischung, die sich dabei auf Raumtemperatur erwärmt, noch 4 h. Nach Zusatz von 85 mL 2N Salzsäure und 70 mL gesättigter wäßriger Ammoniumchloridlösung und üblicher Aufarbeitung erhält man 68 g öliges Produkt, das laut HPLC im wesentlichen aus den 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 $^{\circ}\text{C}$ Badtemperatur) lassen sich 32 g 6 gewinnen [$[\alpha]_D^{20} = +36.1$ (589), $+37.5$ (578), $+42.1$ (546), $+71.0$ (436), $+107.5^{\circ}$ (365 nm) ($c = 0.75$ g/100 mL in CHCl_3)].

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

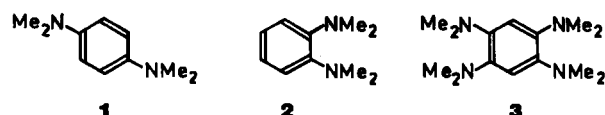
- [1] 1: [(1*R*,2*S*,5*R*)-5-Methyl-2-(1-methyl-1-phenylethyl)cyclohexanol] ist nach den summarischen Angaben in [2] hergestellt und durch präparative HPLC gereinigt worden.
- [2] a) E. J. Corey, H. E. Ensley, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6908; b) H. E. Ensley, C. A. Parnell, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* 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-Molekülstrukturanalyse beim Salz aus je einem Äquivalent der Säure 2a und (–)-Brucin bestimmt worden: $[\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_4][\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Komplex, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$; $a = 7.9247(6)$, $b = 12.455(1)$, $c = 28.719(3)$ Å; $V = 2834.6(8)$ Å 3 ; $M_r = 586.64$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.377$ g/cm 3 ; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; $\text{CuK}\alpha$ -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 bekannt gewordenen 24 Synthesen von 3, *rac*-3 oder 3/*ent*-3 \pm 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 erhaltene Gemisch der enantiomeren Dimethylester besteht laut NMR-Analyse (in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{fcd})_3$ in CDCl_3 bei Raumtemperatur) und der spezifischen optischen Drehung in CCl_4 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.

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

„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 36.5proz. wäßriger Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})\text{H}_3]$ unter Argon umgesetzt wurde. Sublimation ergab analysenreines 3 in farblosen Kristallen ($\text{Fp} = 95^{\circ}\text{C}$, 27% Ausbeute). Durch Oxidationsmittel wie Luftsauerstoff, Brom oder Iod wird 3 in Lösung leicht unter Grünfärbung oxidiert.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 3 (CDCl_3 , 360 MHz) weist erwartungsgemäß nur zwei Singulets bei $\delta = 2.76$ (24H) und 6.56 (2H) auf. Das Massenspektrum [m/z 250 (100%, M^+), 235 (6), 220 (12), 125 (3, M^{2+})] 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} ($\lg \epsilon$) = 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.

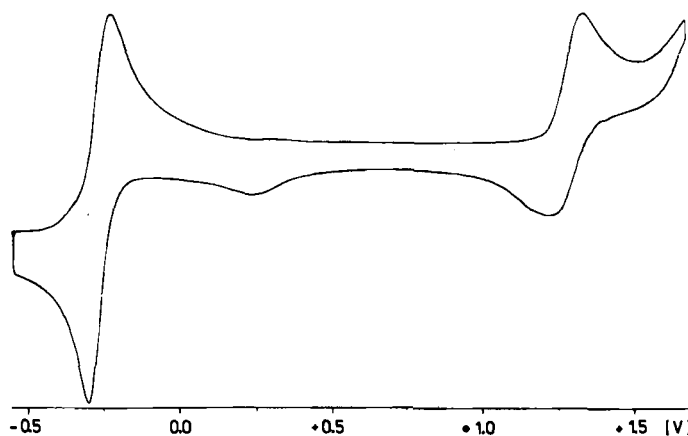


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von 3 [Acetonitril/0.1M Tetrabutylammoniumperchlorat, „Glassy Carbon Electrode“ gegen Ag/Ag^+ ; Ferrocen-Korrektur, $v = 220$ mV s^{-1}].

[*] 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].