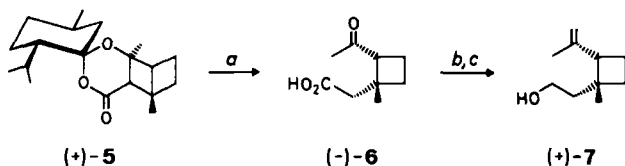


Abb. 2. Struktur von $(-)-3$ im Kristall. $a=9.283(1)$, $b=14.497(1)$, $c=21.107(2)$ Å, $V=2840.4$ Å³, $\rho_{\text{ber}}=1.11$ g cm⁻³, $\mu=0.72$ cm⁻¹, $Z=8$, Raumgruppe $P2_12_12_1$, 6640 Reflexe, davon 3976 beobachtet ($I>2\sigma(I)$), 307 verfeinerte Parameter, $R=0.056$, $R_w=0.065$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51953, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.



Schema 2. Bisher kürzeste Synthese von $(+)-7$. a) HCOOH , $\text{H}_2\text{O}/\text{Me}_2\text{CO}$, 40°C, 20 h. b) $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$, Tetrahydrofuran, Rückfluß; SOCl_2 , Raumtemperatur; analog [13d]. c) LiAlH_4 , Et_2O , Raumtemperatur; analog [13d].

nomus grandis, „boll weevil“) optisch rein synthetisiert werden. Zugleich ist die fünfstufige Synthese die bisher kürzeste Sequenz zur Darstellung dieses hochwirksamen Naturstoffs^[14]. Sein Enantiomer, $(-)-$ Grandisol, kann analog aus $(+)-8$ erhalten werden.

Eingegangen am 13. Juni,
veränderte Fassung am 1. September 1986 [Z 1815]

- [1] Übersicht über photochemische $[2+2]$ -Cycloadditionen: A. C. Weedon in W. M. Horspool (Hrsg.): *Synthetic Organic Photochemistry*, Plenum, New York 1984, S. 61.
- [2] A. I. Meyers, S. A. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 306.
- [3] G. L. Lange, C. Decicco, S. L. Tan, G. Chamberlain, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 4707.
- [4] a) M. Demuth, A. Palomer, unveröffentlicht; b) M. Demuth, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 1233.
- [5] *Arbeitsvorschrift*: 1: Kondensation von $(-)-4$ und Acetessigsäure-*tert*-butylester in Essigsäureanhydrid, katalytische Menge Schwefelsäure, Raumtemperatur, 24 h. Die einzige bisher beschriebene, analoge Kondensation von $(+)-$ Campher mit α -Methylmalonsäure dauert 200 Tage: A. Michael, N. Weiner, *J. Chem. Soc.* 58 (1936) 680; B. Eistert, F. Geiss, *Chem. Ber.* 94 (1961) 929.
- [6] Y. Oikawa, K. Sugano, O. Yonemitsu, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2087.
- [7] M. Sato, H. Ogasawara, K. Oi, T. Kato, *Chem. Pharm. Bull.* 31 (1983) 1896.
- [8] D. Seebach, J. Zimmermann, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1147; wir danken Herrn Prof. D. Seebach (ETH Zürich) für die Vorabinformation.
- [9] Die analytischen Daten für alle neuen Produkte sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang; siehe auch Tabelle 3.

- [10] Vgl. hierzu Arbeiten mit einem achiralen, monocyclischen Dioxacyclohexenon: a) S. W. Baldwin, J. M. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3634; b) S. W. Baldwin, G. F. Martin, D. S. Nunn, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 5720.
- [11] Synthesen von $(+)-$ und $(-)-$ Grandisol in optisch angereicherter Form: a) P. D. Hobbs, P. D. Magnus, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4594; b) K. Mori, *Tetrahedron* 34 (1978) 915; c) siehe auch [2].
- [12] Struktur: J. H. Tumlinson, R. C. Gueldner, D. D. Hardee, A. C. Thompson, P. A. Hedin, J. P. Minyard, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 2616.
- [13] Synthesen von $(\pm)-$ Grandisol: a) K. Mori in J. ApSimon (Hrsg.): *The Total Synthesis of Natural Products*, Vol. 4, Wiley-Interscience, New York 1981; b) G. Quinkert, *Synform* 1983, 1; c) E. Negishi, L. D. Boordman, J. M. Tour, H. Sawada, C. L. Rand, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6346; d) G. Rosini, E. Marotta, M. Petrini, R. Ballini, *Tetrahedron* 41 (1985) 4633.
- [14] Erwähnung einer Synthese von $(\pm)-$ Grandisol, die auf der Verwendung eines achiralen, monocyclischen Dioxacyclohexenons beruht: S. W. Baldwin in A. Padwa (Hrsg.): *Organic Photochemistry*, Vol. 5, Dekker, New York 1981, S. 123.

¹³C-ENDOR-Untersuchung eines organischen Tetradikals im Quintettzustand; Synthese eines vierfach ¹³C-markierten Tetrakisgalvins¹

Von Michael Grimm, Burkhard Kirste und Harry Kurreck*
Professor Georg Manecke zum 70. Geburtstag gewidmet

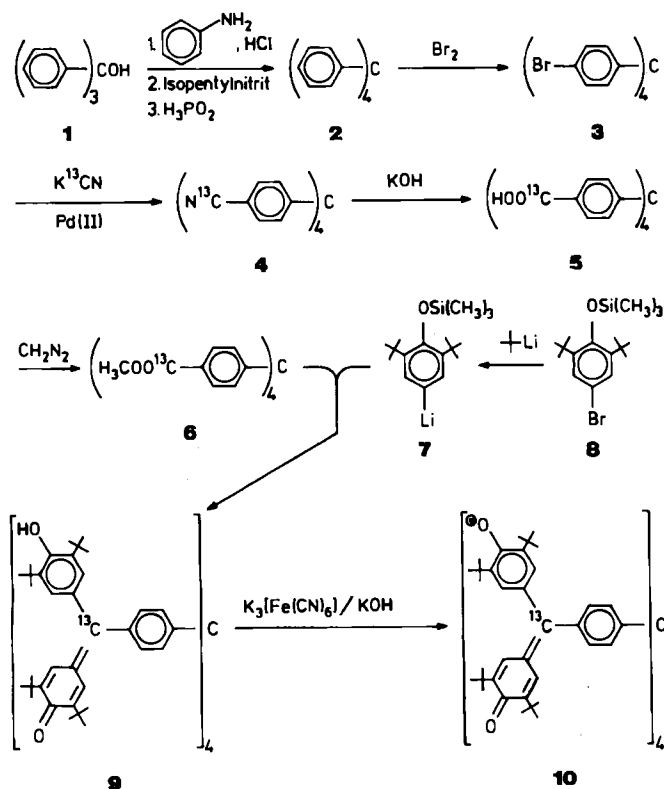
Organische Verbindungen mit mehreren ungepaarten Elektronen weisen zusätzlich zur Zeeman-Aufspaltung und Hyperfeinwechselwirkung magnetische Besonderheiten auf, die als skalare Austauschwechselwirkung und dipolare Kopplung der ungepaarten Elektronen charakterisiert werden. Ist die Austauschwechselwirkung groß gegenüber der Hyperfeinwechselwirkung ($|J| \gg |a|$), erhöht sich die Zahl der Elektronenspinresonanz(EPR)-Hyperfeinkomponenten, da die ungepaarten Elektronen formal über das gesamte Molekül delokalisiert sind und daher mit allen magnetischen Kernen koppeln. Dadurch nimmt bei gleichbleibender Gesamtaufspaltung die Liniendichte zu, und die Auflösung des EPR-Spektrums wird schlechter. Die dipolare Elektronenwechselwirkung erzeugt zusätzliche Relaxationsprozesse, die sowohl zu einer Linienverbreiterung als auch zu einer Verringerung des Elektron-Kern-Doppelresonanz(ENDOR)-Effekts führen^[1]. Dies hat eine Verschlechterung der Auflösung zur Folge und erfordert höhere Mikrowellenleistungen. ¹³C-Kerne haben verglichen mit Protonen im allgemeinen eine größere Anisotropie der Hyperfeinwechselwirkung, wodurch ihr Relaxationsverhalten stark beeinflusst wird. Daher ist für einen optimalen ¹³C-ENDOR-Effekt eine nochmals erhöhte Mikrowellen- und Radiofrequenz-Leistung erforderlich^[1].

Bisher wurden organische Multispinsysteme mit schwacher dipolarer Elektronenwechselwirkung bis zu einem Tetradikalk im Quintettzustand ¹H-ENDOR-spektroskopisch^[2] und bis zu einem Triradikal im Quartettzustand ¹³C-ENDOR-spektroskopisch^[3] untersucht. Wir berichten nun über die erste ¹³C-ENDOR-Untersuchung am Quintett-Zustand eines vierfach ¹³C-markierten Tetradikals mit Tetraeder-Symmetrie. Schlüsselverbindung zur selektiven Erzeugung von Mono- und Tetradikal ist das diamagnetische ¹³C-Tetrakisgalvinol 9, das folgendermaßen erhalten wurde (Schema 1): Zunächst wird durch Friedel-Crafts-Alkylierung^[4], anschließende Diazotierung und Desaminierung^[5] Tetraphenylmethan 2 hergestellt. Ein-

* Prof. Dr. H. Kurreck, Dipl.-Chem. M. Grimm, Priv.-Doz. Dr. B. Kirste
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

rühren von pulverisiertem **2** in Brom führt zu **3**, das mit ^{13}C -Kaliumcyanid unter Palladium(II)-acetat-Katalyse^[6] zum ^{13}C -Tetranitril **4** umgesetzt wird. **4** wird alkalisch zur ^{13}C -Tetracarbonsäure **5** hydrolysiert, die mit Diazomethan zum ^{13}C -Tetraester **6** reagiert. In Abwandlung der üblichen Galvinsynthese^[7] wird (2,6-Di-*tert*-butyl-4-bromphenoxy)trimethylsilan **8** bei -70°C mit *tert*-Butyllithium zu (2,6-Di-*tert*-butyl-4-lithiophenoxy)trimethylsilan **7** umgesetzt, das anschließend mit **6** versetzt wird. Durch Zugabe von Wasser und langsames Auftauen werden die Trimethylsilyl-Gruppen schonend unter Bildung des ^{13}C -Tetrakisgalvins **9** alkalisch eliminiert.



Schema 1.

Abbildung 1 (links) zeigt die experimentellen EPR-Spektren des aus **9** durch Oxidation mit alkalischem Kaliumhexacyanoferrat(III) zugänglichen Mono- und Tetraradikals^[8]. Das gut aufgelöste EPR-Spektrum des Monoradikals besteht aus einem Dublett von Quintetts (ein ^{13}C -Kern, vier *m*-Protonen). Das EPR-Spektrum des Tetraradikals **10** zeigt eine Quintett-Aufspaltung durch vier ^{13}C -Kerne, während die zu erwartende 17fache Aufspaltung durch 16 *m*-Protonen nicht aufgelöst ist.

Durch entsprechende Positionierung im EPR-Spektrum (Pfeile in Abb. 1 links) können in beiden Fällen ENDOR-Spektren der reinen Spezies erhalten werden (Abb. 1 rechts). In Abbildung 1 (rechts) werden die anhand der ENDOR-Resonanzbedingung ((a); ν_n = freie Kernfre-

$$\nu_{\text{ENDOR}} = |\nu_n - M_S a^S| \quad (\text{a})$$

quenz, M_S = magnetische Quantenzahl des Gesamtelektrospins, a^S = Kopplungskonstante bei der Elektronenspinquantenzahl S) berechneten ^1H - (helle Dreiecke) und ^{13}C -Resonanzfrequenzen (dunkle Dreiecke) den experimentellen ENDOR-Spektren gegenübergestellt. Während alle erwarteten ^1H -ENDOR-Signale mit Ausnahme derje-

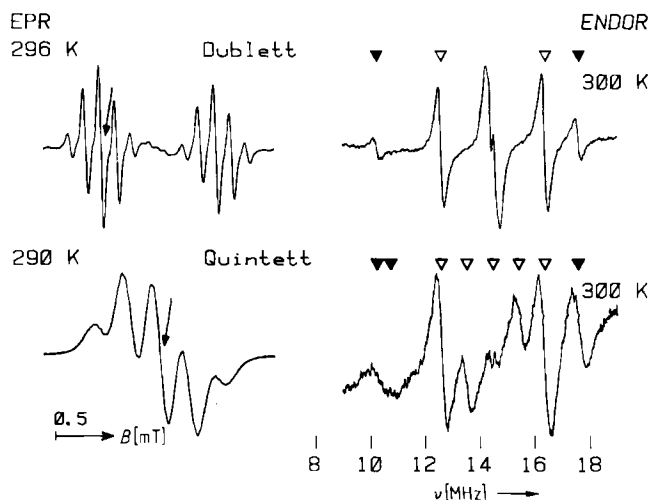


Abb. 1. EPR- (linke Seite) und ENDOR-Spektren (rechte Seite) des Monoradikals (oben) und des Tetraradikals (unten), erzeugt durch selektive Oxidation von **9**. Links sind zusätzlich die Positionierungen in den EPR-Spektren für die Aufnahme der ENDOR-Spektren (Pfeile), rechts die berechneten ^1H - (helle Dreiecke) und ^{13}C -Resonanzfrequenzen (dunkle Dreiecke) angegeben.

nigen bei der freien Protonenfrequenz^[2] beobachtet werden können, sind jeweils nur die zu $M_S = \pm S$ gehörenden ^{13}C -ENDOR-Linienpaare deutlich zu sehen^[9]. Vom zweiten ^{13}C -ENDOR-Linienpaar des Tetraradikals ($M_S = \pm 1$) ist aus apparativen Gründen nur das hochfrequente Signal der Messung zugänglich. Dieses Signal ist aber entweder sehr breit oder nicht vorhanden, was damit erklärt werden kann, daß die Austauschwechselwirkung für das ^{13}C -Tetradikal in der Größenordnung der ^{13}C -Hyperfeinwechselwirkung ($|J| \approx |a_c|$) liegt, während für die Protonen $|J| \gg |a_H|$ gilt. Die durch die ^{13}C -Hyperfeinwechselwirkung bedingte Zustandsmischung sollte dann das Relaxationsverhalten und die Positionen der ^{13}C -ENDOR-Signale für $M_S \neq \pm S$ stark beeinflussen^[10].

Arbeitsvorschriften^[11]

2: 52 g (0.2 mol) **1**, 28.5 mL (0.3 mol) Anilin, 90 mL konzentrierte Salzsäure und 600 mL Eisessig werden 48 h unter Rückfluß erhitzt; das Zwischenprodukt wird isoliert, in 1.5 L Ethanol und 100 mL konzentrierter Schwefelsäure gelöst, bei -10°C mit 60 mL Isopentylnitrit diazotiert und nach 45 min mit 150 mL 60proz. hypophosphoriger Säure unter Rückfluß desaminiert; Rohausbeute: 52.7 g (82%); nach zweimaligem Umkristallisieren aus 1,2-Dichlor-ethan: 38.3 g **2** (60%); $\text{Fp} = 282\text{--}283^\circ\text{C}$.

3: 18 g (56.2 mmol) pulverisiertes **2** werden bei Raumtemperatur in ca. 60 mL reines Brom eingetragen; die Mischung wird 45 min gerührt, dann mit Ethanol unter Eiskühlung verdünnt, bis kein Rohprodukt mehr ausfällt; dieses wird abfiltriert und mit Natriumhydrogensulfidlösung gewaschen; Rohausbeute: 34.8 g (97.4%); nach zweimaligem Umkristallisieren aus Chloroform/Ethanol: 23.4 g **3** (66%); $\text{Fp} = 312.5\text{--}313^\circ\text{C}$.

4: 1.2 g (1.89 mmol) **3**, 1 g (15.13 mmol, 99 Atom-% ^{13}C) ^{13}C -Kaliumcyanid, 0.113 g (0.68 mmol) Kaliumiodid, 0.21 mg (3.8 μmol) Kaliumhydroxid, 0.026 g (0.113 mmol) Palladium(II)-acetat und 12 mL wasserfreies Hexamethylphosphorsäuretriamid werden unter Argon-Schutzgas 19 h auf $85\text{--}95^\circ\text{C}$ erhitzt; die Reaktionslösung wird zur Trockene eingedunstet, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser extrahiert; Rohausbeute nach Entfernen des Lösungsmittels: 0.83 g.

5: 0.8 g (1.89 mmol) **4**, 1.88 g (33.5 mmol) Kaliumhydroxid und 20 mL Ethylenglycol werden 18 h zum Rückfluß erhitzt; nach Verdünnen mit Wasser, Extrahieren mit Dichlormethan und Zugabe von verdünnter Salzsäure fällt **5** aus und wird abgesaugt; Rohausbeute: 0.93 g.

6: 0.93 g (1.86 mmol) **5** werden bei Raumtemperatur in einer Ether-Methanol-Mischung mit Diazomethan verestert; Rohausbeute: 1.02 g; durch HPLC bestimmte Reinheit: 94.1%; ein Teil der Probe wird durch HPLC gereinigt (7 μm Polyosil 60 KN, $32 \times 250 \text{ mm}$ /Dichlormethan + 0.25% 2-Propanol); der Markierungsgrad entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit (MS) der Erwartung (96% $^{13}\text{C}_4$).

9: 7.9 g (22.11 mmol) **7** werden in 100 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) unter Argon-Schutzgas auf -70°C abgekühlt und innerhalb von 45 min mit 30.55 mL *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan (44.23 mmol) versetzt; nach

15 min wird eine Lösung von 0.4 g (0.72 mmol) **6** in 20 mL wasserfreiem THF auf einmal zugegeben; die Temperatur wird innerhalb von 2.5 h auf -30°C erhöht; dann wird die Lösung mit etwas Wasser versetzt und die Kühlung entfernt; die Lösung wird ca. 12 h gerührt (Abspalten der Trimethylsilylgruppen), die organische Phase abgetrennt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Wasser gewaschen; durch Flash-Chromatographie [12] (Kieselgel 40–63 μm [Merck 9385], $50 \times 80 \text{ mm}$ /Dichlormethan) werden Phenole (aus **7**) entfernt; Rohausbeute: 1.47 g; durch HPLC bestimmte Reinheit: 94.5%; ein Teil wird durch HPLC gereinigt (7 μm Polyosil 60 KN, $32 \times 250 \text{ mm}$ /Dichlormethan).

Eingegangen am 7. Juli,
veränderte Fassung am 11. September 1986 [Z 1845]

- [1] H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 173.
[2] B. Kirste, W. Harrer, H. Kurreck, *Angew. Chem.* 93 (1981) 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 873.
[3] K. Schubert, B. Kirste, H. Kurreck, *Angew. Chem.* 95 (1983) 149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 150; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 128.
[4] F. Ullmann, A. Münzhuber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 36 (1903) 404.
[5] N. Kornblum, *Org. React.* 2 (1944) 262.
[6] K. Takagi, T. Okamoto, Y. Sakakibara, A. Ohno, S. Oka, N. Hayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1975) 3298.
[7] W. Gierke, W. Harrer, H. Kurreck, J. Reusch, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3681; W. Harrer, H. Kurreck, J. Reusch, W. Gierke, *Tetrahedron* 31 (1975) 625.
[8] Die EPR-Spektren des ebenfalls durch Oxidation zugänglichen Di- und Triradikals sind vergleichsweise schlecht aufgelöst, u.a. wegen der aufgrund von Redoxgleichgewichten unvermeidlichen Gegenwart anderer Radikalstufen. Durch entsprechende Positionierung im EPR-Spektrum können auch in diesen Fällen ENDOR-Spektren der reinen Spezies erhalten werden [9].
[9] Hyperfeinkopplungskonstanten in Toluol [MHz]: Monoradikal: $a_{\text{H}}^{\text{H}} = 3.78$, $a_{\text{H}}^{\text{H}} = -27.85$ (320 K); Diradikal: $a_{\text{H}}^{\text{H}} = 1.88$, $a_{\text{H}}^{\text{H}} = -13.92$ (310 K); Triradikal: $a_{\text{H}}^{\text{H}} = 1.25$, $a_{\text{H}}^{\text{H}} = -9.31$ (300 K); Tettraradikal: $a_{\text{H}}^{\text{H}} = 0.93$, $a_{\text{H}}^{\text{H}} = -6.97$ (300 K).
[10] B. Kirste, A. Krüger, H. Kurreck, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3850.
[11] Die Schmelzpunkte $^{\circ}\text{C}$ der unmarkierten Verbindungen sind: **4**: 311–312, **5**: > 360 , **6**: 211.5–212.5, **9**: > 360 ; die vorgeschlagenen Strukturen werden durch spektroskopische Untersuchungen und Elementaranalysen bestätigt. Die Synthese von **6** aus **3** wurde ohne Reinigung der Zwischenstufen durchgeführt; die Ausbeute betrug bei den **4**, **5** und **6** entsprechenden unmarkierten Verbindungen nach Reinigung 96.5, 98.8 bzw. 99.6%.
[12] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2923.

Gerüstumlagerungen an Clustern: Zur Reaktion von $(t\text{BuP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ mit Diphenylacetylen**

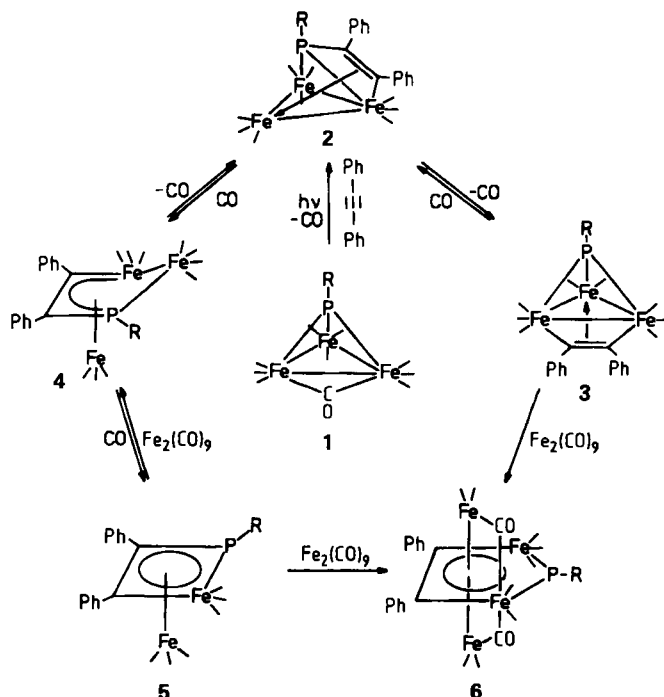
Von Konrad Knoll, Gottfried Huttner*, Laszlo Zsolnai und Olli Orama

μ_3 -RP-Gruppen haben sich als Clusterbausteine bewährt, welche die durch sie verbrückten Metallatome im Verlauf einer Reaktion so zusammenhalten, daß der Mechanismus von Reaktionen, in deren Verlauf Metall-Metall-Bindungen brechen, im Detail untersucht werden kann^[1–3]. Diese Anwendung von μ_3 -RP-Gruppen in der Clusterchemie beruht darauf, daß die von Phosphor ausgehenden Bindungen während der Reaktion unverändert bestehen bleiben. Wir hatten kürzlich aber auch zeigen können, daß unter geeigneten Bedingungen die Phosphor-Metall-Bindungen angegriffen werden können^[4–6].

In der Umsetzung von $[(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}]$ mit Alkinen^[5a] haben wir nun ein System gefunden, in dem die offenbar sehr ähnlichen Enthalpien von P–Fe-, C–Fe- und P–C-Bindungen vielfältige Gerüstumlagerungen zulassen. Wir

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. K. Knoll, Dr. L. Zsolnai, Doz. Dr. O. Orama
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität
Postfach 55 60, D-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. O. O. dankt der Finnischen Akademie der Wissenschaften für ein Stipendium.



Schema 1. Terminale CO-Gruppen sind durch Striche angedeutet. R = *t*Bu.

berichten hier über die photochemische Reaktion des Clusters **1**^[2,7] mit Diphenylacetylen zu **2** sowie über die unter Gerüstumlagerung verlaufenden Folgereaktionen von **2**. Da **2** unter Bestrahlung zu **3** weiterreagiert, werden bereits aus **1** neben 47% **2** auch 11% **3** erhalten (Schema 1).

In **2** ist eine der P–Fe-Bindungen des Ausgangsclusters **1** geöffnet. Die freigewordene Koordinationsstelle wird durch Wechselwirkung mit dem π -System des Alkins abgesättigt, das eine der beiden verbleibenden P–Fe-Bindungen überbrückt. Die Länge der P–Fe-Bindungen überbrückt. Die Länge der P–Fe-Bindungen ist normal (Abb. 1)^[8], der Abstand zwischen Phosphor- und nicht gebundenem Eisenatom beträgt 272.8(3) pm. Die P–C-Bindung im Ring ist deutlich kürzer als die Bindung zur *tert*-Butylgruppe. Das Gerüst von **2** entspricht somit idealisiert einem trigonalen Prisma, dessen eine viereckige Sei-

