

R	R <sup>1</sup>	(3) oder (4), Fp in °C (Ausb. in %)	R <sup>2</sup>	(5), Fp in °C (Ausb. in %)	(6), Fp in °C (Ausb. in %)	(7) Fp in °C (Ausb. in %)	(8), Kp in °C/Torr (Ausb. in %)	R <sup>3</sup>	(9), Kp in °C/Torr (Ausb. in %)	(10), Fp in °C (Ausb. in %)
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(4), 203 (85)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	215 (98)	162 (71)	136 (73)		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Fp = 89 °C (70)	
H	CH <sub>3</sub>	(4), 203 (80)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH=CH cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	167 (99)		155 (46) 104 (33) 117 (43) 66 (45)		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	107/0.01 (51)	185 (45)
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(3), 137 (78)		185 (95)	148 (35)		137/20 (40)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	160/0.2 (53)	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	(4), 153 (75)		215 (99)	138 (60)		75/0.1 (30)			252 (75)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(4), 140 (80)			181 (90)		Fp = 60 °C (40)			
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(4), 175 (85)		168 (98)	185 (85)					175 (70)

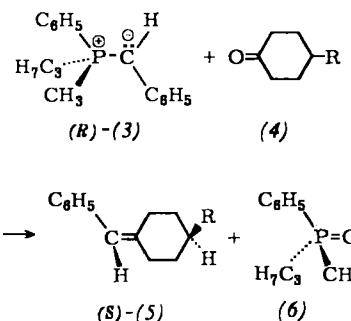
Eingegangen am 10. März 1969,  
ergänzt am 27. Juni 1969 [Z 61a]

[\*] Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dipl.-Chem. S. Pfohl  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Erlangen-Nürnberg  
852 Erlangen, Henkestraße 42

[1] H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609, 651, 850 (1965);  
Angew. Chem. internat. Edit. 4, 583, 645, 830 (1965).

[2] N. Pravdic u. V. Hahn, Croatica chim. Act. 34, 85 (1962).

4-Methylcyclohexanon (4a) mit einer optischen Ausbeute von 43 % das (S)-(+)-Benzyliden-4-methyl-cyclohexan (5a) entsteht.

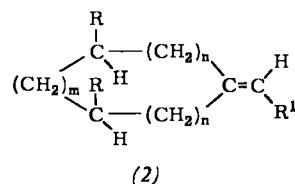
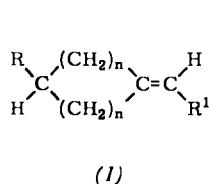


(a), R = CH<sub>3</sub>      (c), R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>      (e), R = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 (b), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>      (d), R = OCH<sub>3</sub>      (f), R = Ph

### Partielle asymmetrische Synthese von substituierten Benzylidencycloalkanen<sup>[1]</sup>

Von H. J. Bestmann und J. Lienert<sup>[\*]</sup>

Cycloalkane mit exocyclischer Doppelbindung und gerader Anzahl von C-Atomen im Ring, die einen Substituenten in der am weitesten möglichen Entfernung vom Ausgangspunkt der Doppelbindung im Ring tragen, sind chirale Moleküle [Typ (1)]. Das Gleiche gilt für alle *cis*-disubstituierten Cycloalkane mit exocyclischer Doppelbindung, die zwei gleiche Substituenten tragen, die gleich weit vom Ausgangspunkt der Doppelbindung entfernt sind [Typ (2)]. In beiden Fällen ist Voraussetzung, daß R und R<sup>1</sup> ≠ H ist, jedoch kann R = R<sup>1</sup> sein.



n = 0, 1, 2, 3, ...  
n = 0 = Allen

n = 0, 1, 2, 3, ...  
m = 0, 1, 2, 3, ...

Wir haben optisch aktive Moleküle vom Typ (1) und (2) durch partielle asymmetrische Synthese erhalten und zwar durch Wittig-Reaktion der entsprechenden Ketone mit optisch aktiven Alkylidens-phosphoranen. Als optisch aktives Ylid wählten wir Benzyliden-methyl-phenyl-n-propyl-phosphoran (3), da die absolute Konfiguration des Phosphoniumbromides aus dem man (3) durch HBr-Abspaltung mit Natriumamid erhält, bekannt ist<sup>[2]</sup>.

Die Reaktion von (3) mit 4-substituierten Cyclohexanonen (4) führt zu optisch aktiven 4-substituierten Benzylidencyclohexanen (5), die dem Typ (1) angehören. Für (5a) wurde schon früher die absolute Konfiguration bestimmt<sup>[3]</sup>. Es zeigte sich, daß aus dem (R)-Ylid (3) [Konfiguration wie in (3) abgebildet], das man ausgehend vom (S)-(+)-Benzyliden-methyl-phenyl-propyl-phosphoniumbromid gewinnt<sup>[4]</sup>, und

Ylid	Produkt	[α] <sub>D</sub> von (5) (°)
(R)-(3)	(S)-(5a)	+25.8
(S)-(3)	(R)-(5a)	-25.4
(R)-(3)	(S)-(5b)	+20.1
(S)-(3)	(R)-(5b)	-19.9
(R)-(3)	(S)-(5c)	+21.8
(S)-(3)	(R)-(5c)	-21.1
(R)-(3)	(S)-(5d)	+ 4.5
(R)-(3)	(S)-(5e)	+ 5.9

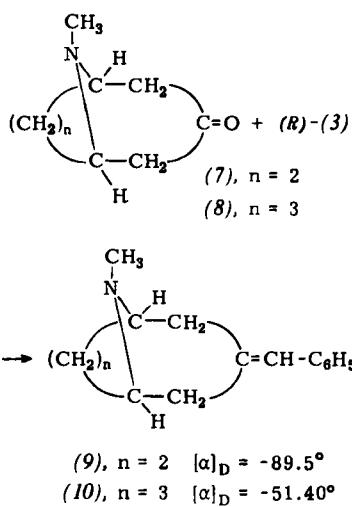
Alle Verbindungen (5), die man aus (R)-(3) erhält, zeigen in der ORD-Kurve einen negativen Cotton-Effekt. Der Verlauf der CD-Kurve ist ebenfalls gleich. Daraus schließen wir, daß allen diesen Verbindungen die (S)-Konfiguration zukommt, während aus (S)-(3) mit den Cyclohexanonen (4) das (R)-Enantiomere von (5) bevorzugt gebildet wird.

Bei allen Umsetzungen wurden die Ylide (3) aus den optisch reinen Phosphoniumsalzen gewonnen. Da die Verbindungen (5b)–(5e) in optisch aktiver Form bisher unbekannt sind und die Trennung in reine Enantiomere bisher nicht gelang, kann die optische Ausbeute nicht angegeben werden.

In allen Fällen entsteht neben (5) ausgehend vom (S)-(+)Phosphoniumsalz das (R)-(+)Methyl-phenyl-propyl-phosphinoxid (6), dessen absolute Konfiguration bekannt ist<sup>[5,6]</sup>. Die gefundene spezifische Drehung für (6) mit [α]<sub>D</sub> = +18.4 bis +18.8 ° zeigt an, daß die Wittig-Reaktion in bekannter Weise unter vollständiger Retention am Phosphoratom abgelaufen ist<sup>[6,7]</sup>.

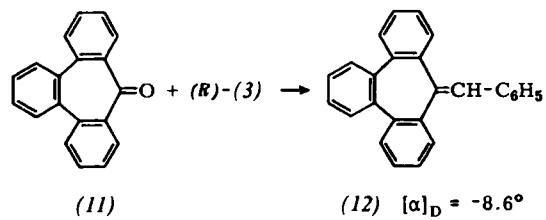
Aus Tropinon (7) und Pseudopelletierin (8) erhält man durch Umsetzung mit (R)-(3) die optisch aktiven Verbindungen (9) bzw. (10), die dem Typ (2) angehören.

Über die optische Ausbeute von (9) und (10) sowie deren absolute Konfiguration kann bisher nichts ausgesagt werden.



Es sei darauf hingewiesen, daß diese Moleküle nicht nach der Cahn-Ingold-Prelogischen Regel beschrieben werden können.<sup>[8]</sup>

Tribenzo-cyclohepten-Derivate mit exocyclischer Doppelbindung sind chiral.<sup>[9]</sup> Aus dem Keton (11)<sup>[10]</sup> und (R)-(3) erhielten wir die optisch aktive Verbindung (12). Für die optische Ausbeute, absolute Konfiguration und die Zuordnung zur (R)- oder (S)-Reihe von (12) gilt das Gleiche wie für (9) und (10).



Eingegangen am 2. Juli 1969 [Z 61b]

[\*] Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dipl.-Chem. J. Lienert  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Erlangen-Nürnberg  
852 Erlangen, Henkestraße 42

[1] Asymmetrische Induktionen, 3. Mitteilung. — Als 1. und 2. Mitteilung gelten: I. Tömösközi u. H. J. Bestmann, Tetrahedron Letters 1964, 1293, bzw. H. J. Bestmann u. I. Tömösközi, Tetrahedron 24, 3299 (1968).

[2] A. F. Peerdeman, J. P. C. Holst, L. Horner u. H. Winkler, Tetrahedron Letters 1965, 811.

[3] J. H. Brewster u. E. J. Privett, J. Amer. chem. Soc. 88, 1419 (1966).

[4] Beim Übergang vom Phosphoniumsalz zum Ylid (3) ändert sich die Zugehörigkeit zur (S)- oder (R)-Reihe, da dem freien Elektronenpaar am Ylid-C-Atom nach der Cahn-Ingold-Prelogischen Sequenzregel die Ordnungszahl 0 zukommt, sodaß die Propylgruppe der ehemaligen Benzylgruppe vorzuziehen ist.

[5] L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrupp, H. Hoffmann u. P. Beck, Tetrahedron Letters 1961, Nr. 5, 161.

[6] A. Blade-Font, C. A. Vander Werf u. W. E. McEwen, J. Amer. chem. Soc. 82, 2396 (1960).

[7] L. Horner u. H. Winkler, Tetrahedron Letters 1964, 3265

[8] R. S. Cahn, C. Ingold u. V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966), dort Beispiele 36 und 37; Angew. Chem. internat. Edit. 5, 385 (1966).

[9] W. Tochtermann, U. Walter u. A. Mannschreck, Tetrahedron Letters 1964, 2981; W. Tochtermann u. H. Küppers, Angew. Chem. 77, 173 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 156 (1965); W. Tochtermann, Ch. Franke u. B. Schäfer, Chem. Ber. 101, 3122 (1968).

[10] Wir danken Herrn Dr. W. Tochtermann, Heidelberg, für die Überlassung des Ketons.

## Hexakalium- $\mu$ -thio-bis(hexacyanomolybdat(IV)), ein neuartiger Molybdänkomplex

Von A. Müller und P. Christophliemk [\*]

Beim Einleiten von H<sub>2</sub>S in eine KCN in großem Überschuß enthaltende alkalische Molybdatlösung entsteht grünes, kristallines Hexakalium- $\mu$ -thio-bis(hexacyanomolybdat(IV))-4-Wasser K<sub>6</sub>[(CN)<sub>6</sub>MoSMo(CN)<sub>6</sub>] · 4H<sub>2</sub>O (1). Die Werte aus mehreren Elementaranalysen entsprechen der angegebenen Zusammensetzung des Komplexes. Fünf Versuche ergaben Produkte, die nach Analyse, IR- und Elektronenspektren sowie Pulverdiagramm übereinstimmten.

Das Festkörper-IR-Spektrum von (1) in Nujol zeigt folgende Hauptabsorptionsbanden (cm<sup>-1</sup>): νOH 3490; νCN 2133, 2123, 2112 (mit hoher Auflösung gemessen, ± 1 cm<sup>-1</sup>); δOH 1660; δCN(?) 630; δCN, νMoC und ν<sub>as</sub>MoSMo: 485, 443, 387, 376, 356.

Elektronenabsorptionsspektrum (wässrige Lösung): 620 nm ( $\epsilon = 1.4 \cdot 10^2$  l · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>), 369 (10<sup>5</sup>), 295 (≈ 10<sup>3</sup>), 263 (≈ 2 · 10<sup>3</sup>) und 232 (≈ 10<sup>4</sup>). Während es sich bei der längstwelligen Bande um einen d → d-Übergang handelt, ist die Bande bei 369 nm, die mit außerordentlich hoher Intensität auftritt, einem Elektronenübergang π(S) → d(Mo) zuzuordnen. Die Verschiebung dieser Bande zu kleineren Wellenlängen verglichen mit Thiomolybdaten ohne Brückenschwefelatom<sup>[1, 2]</sup> ist physikalisch sinnvoll; die gegenüber der entsprechenden Bande in Thiomolybdaten erhöhte Intensität scheint für eine Gruppierung Mo—S—Mo charakteristisch zu sein. Die drei restlichen Banden sind im Erwartungsbereich<sup>[3–5]</sup> für d(Mo) → π\*(CN)-Übergänge. Das Festkörperelektronenspektrum von (1) ist zwischen 650 und 300 nm identisch mit dem Lösungsspektrum. Da die Festkörperelektronenspektren von (1) und dem wasserfreiem Komplex (2) übereinstimmen, ist eine Koordination von Wasser an Molybdän — wodurch die Koordinationszahl 8 erreicht würde — unwahrscheinlich.

Die molare Leitfähigkeit  $\Lambda$  (18 °C, H<sub>2</sub>O; ν = 10<sup>3</sup> l · mol<sup>-1</sup>) = 665 cm<sup>-2</sup> · Ω<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup> war für ein in sieben Teilchen dissoziierendes Komplexsalz zu erwarten. (1) ist im festen Zustand und in wässriger Lösung diamagnetisch. Die fünf intensivsten Linien im Pulverdiagramm haben die d-Werte (relative Intensitäten): 8.34<sub>6</sub> (92), 7.62<sub>8</sub> (64), 7.02<sub>5</sub> (74), 3.77<sub>0</sub> (55), 3.04<sub>8</sub> (100) Å.

Das Anion [(CN)<sub>6</sub>MoSMo(CN)<sub>6</sub>]<sup>6-</sup> kann aus wässriger Lösung als [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>[(CN)<sub>6</sub>MoSMo(CN)<sub>6</sub>] · 4 H<sub>2</sub>O gefällt werden, das ein dem Spektrum des Kaliumsalzes analoges IR-Spektrum hat.

### Arbeitsvorschrift:

In eine konzentrierte Kaliummolybdat-Lösung mit fünffachem Überschuß an Kaliumcyanid (z. B. 40 g MoO<sub>3</sub> + 90 g KCN in 250 ml 25-proz. KOH) wird so lange H<sub>2</sub>S eingeleitet, bis die Lösung intensiv grün ist. Nach Zusatz von Aceton scheidet sich ein dunkelgrünes Öl aus, das nach mehrmaligem Waschen mit Aceton, Äthanol und Methanol erstarrt. Dieses Rohprodukt, das noch einen beträchtlichen Anteil Kaliummolybdat enthält, wird aus wässriger Lösung mit Methanol umgefällt, bis das IR-Spektrum zwischen 1200 und 800 cm<sup>-1</sup> keine Bande mehr aufweist. Das reine Salz (1) ist hell- bis grasgrün. Ausbeute, bezogen auf MoO<sub>3</sub>, ca. 20%. Das wasserfreie Salz (2) wird durch zweitägiges Trocknen von (1) über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> im Vakuum bei 100 °C erhalten.

Eingegangen am 25. Juni, ergänzt am 30. Juli 1969 [Z 52]

[\*] Doz. Dr. A. Müller und Dipl.-Chem. P. Christophliemk  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] A. Müller, W. Rittner u. G. Nagarajan, Z. physik. Chem. N.F. 54, 229 (1967).

[2] A. Müller u. E. Diemann, Chem. Ber. 102, 945 (1969).

[3] J. v. d. Poel u. H. M. Neumann, Inorg. Chem. 7, 2086 (1968).

[4] S. J. Lippard u. B. J. Russ, Inorg. Chem. 6, 1943 (1967).

[5] P. C. H. Mitchell u. R. J. P. Williams, J. chem. Soc. (London) 1962, 4570.