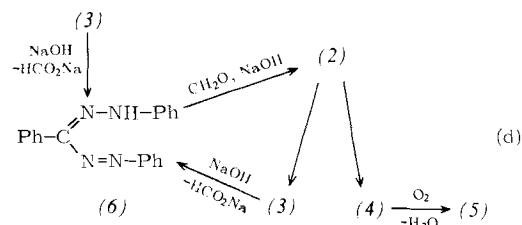


schuß reagiert (3) schließlich zum Radikal (5) unter intermiedärer Bildung von (6), (2) und (4).



Die Leukoverbindung (4) wird durch Luftsauerstoff zu (5) dehydriert^[1]; in alkalischer Lösung verläuft diese Reaktion schnell^[3]. Die Gültigkeit des hier vorgeschlagenen Schemas (d) wird dadurch bestätigt, daß (3) und (6) im N₂-Strom zu (4), im O₂-Strom jedoch zu (5) reagieren. (1) kann beim Vermischen mit CH₂O und NaOH nicht direkt vom Formaldehyd zu (4) reduziert werden, wie es angenommen worden ist^[1], denn in diesem Fall bildet sich das Radikal (5) sowohl im N₂- als auch im O₂-Strom. – Auch die Formiatbildung läßt sich durch Schema (d) erklären.

Eingegangen am 24. März 1975 [Z 211]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 51940-11-5 / (3): 17135-56-7 / (4): 22459-57-0 /
(5): 2154-65-6 / (6): 531-52-2 / 5-Phenoxyethyl-1,3,5-triphenyl-formazan: 55162-20-4.

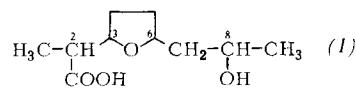
- [1] F. A. Neugebauer, Angew. Chem. 85, 485 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 455 (1973).
- [2] R. Kuhn, F. A. Neugebauer u. H. Trischmann, Monatsh. Chem. 98, 726 (1967).
- [3] O. M. Polubrik, G. F. Dvorko u. O. M. Grischin, Ukr. Khim. Zh. 35, 1046 (1969).

Hoch stereoselektive Synthese der racemischen Nonactinsäure und Synthese der rechtsdrehenden (2S,3S,6R,8R)-Nonactinsäure

Von Hans Zak und Ulrich Schmidt^[*]

Die Makrotetrolide Nonactin, Monactin, Dinactin und Triactin mit spezifischem Komplexbildungsvermögen für Kalium-Ionen enthalten Nonactinsäure (1); der Hauptmetabolit Nonactin ist aus zwei Molekülen rechtsdrehender (2S,3S,6R,8R) und zwei Molekülen linksdrehender (2R,3R,6S,8S) Nonactinsäure aufgebaut^[1]. Eine Synthese des Gemisches der Diastereomerenpaare^[2], zwei Synthesen der racemischen^[3, 4] und eine Synthese der linksdrehenden^[4] Nonactinsäure wurden unlängst mitgeteilt. Alle diese Synthesen verlaufen kaum stereoselektiv und liefern Nonactinsäure und 2-*epi*-Nonactinsäure in annähernd gleicher Konzentration wie 8-*epi*-Nonactinsäure und 2,8-Di-*epi*-Nonactinsäure.

Durch praktisch vollständige Waldensche Umkehr an C-8 gelang es uns, die von uns entwickelte Synthese der racemischen Nonactinsäure^[4] hoch stereoselektiv zu gestalten. Nach dem gleichen Prinzip ließ sich die bei der Herstellung der linksdrehenden Nonactinsäure^[4] aus (–)-Propylenoxid anfallende 8-*epi*-Nonactinsäure in (+)-(2S,3S,6R,8R)-Nonactinsäure „umkehren“.



[*] Dr. H. Zak und Prof. Dr. U. Schmidt [+] Organisch-Chemisches Institut der Universität A-1090 Wien 9, Währinger Straße 38

[+] Korrespondenzautor.

Das bei unserer Synthese der racemischen Nonactinsäure^[4] gebildete Gemisch der vier Diastereomerenpaare wurde zum Gemisch der 8-Ketosäure und 2-*epi*-8-Ketosäure oxidiert^[5]. Katalytische Hydrierung der Ketogruppe mit Raney-Nickel ergab praktisch ausschließlich ein Gemisch von 8-*epi*-Nonactinsäure mit 2,8-Di-*epi*-Nonactinsäure. Mit sehr guter Ausbeute verlief die Umsetzung zu den 8-Tosylestern und deren Reaktion mit Kaliumacetat in Dimethylsulfoxid. Dabei trat vollkommene Waldensche Umkehr ein. Nach vollständiger Verseifung und Veresterung mit Diazomethan bestand das Reaktionsprodukt ausschließlich aus einem Gemisch von Nonactinsäureester und 2-*epi*-Nonactinsäureester (1:5:1), das leicht getrennt werden konnte. 2-*epi*-Nonactinsäureester läßt sich mit Na-Methanolat zu einem Gemisch von Nonactinsäureester und 2-*epi*-Nonactinsäureester äquilibrieren (1:5:1); das in^[3] beschriebene Verhältnis 4:1 konnten wir nicht bestätigen.

Mit (–)-Propylenoxid (aus (+)-Milchsäureester) erhielten wir bei unserer Synthese^[4] eine Mischung, aus der 25% (–)-(2R,3R,6S,8S)-Nonactinsäuremethylester durch Säulenchromatographie abgetrennt wurde. Die Mischung der anderen drei Diastereomeren – (2S,3R,6S,8S), (2R,3S,6R,8S) und (2S,3S,6R,8S) – wurde durch Waldensche Umkehr an C-8 in ein Gemisch umgewandelt, aus dem (+)-(2S,3S,6R,8R)-Nonactinsäureester in etwa gleich großer Menge wie der (–)-Antipode durch Chromatographie an Kieselgel abgetrennt wurde. – Die beiden im Naturstoff enthaltenen links- und rechtsdrehenden Nonactinsäuren sind so durch asymmetrische Synthese aus einem optisch aktiven Ausgangsmaterial zugänglich.

Eingegangen am 1. April 1975 [Z 212]

CAS-Registry-Nummern:

(±)-(1): 55220-86-5 / (+)-(1): 16221-10-6.

- [1] W. Keller-Schierlein u. H. Gerlach, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 26, 161 (1968).
- [2] G. Beck u. E. Henselein, Chem. Ber. 104, 21 (1971).
- [3] H. Gerlach u. H. Wetter, Helv. Chim. Acta 57, 250 (1974).
- [4] J. Gombos, E. Haslinger, H. Zak u. U. Schmidt, Monatsh. Chem. 106, 219 (1975).
- [5] Diese Verbindungen werden in [3] mit NaBH₄ nicht stereoselektiv und mit Lithium-tris(1-methylpropyl)hydridoborat vorwiegend zu den 8-*epi*-Alkoholen reduziert.

Arsiniden-Komplexe: Stabilisierung von Phenylarsandiy, C₆H₅As, in C₆H₅As[Cr(CO)₅]₂^[**]

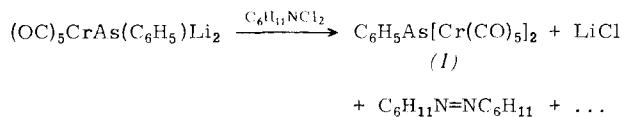
Von Gottfried Huttner und Hans-Georg Schmid^[*]

Über Phosphinidene, R—P, und Arsinidene, R—As, ist im Gegensatz zur Chemie ihrer niedrigeren Homologen, der Nitrene, R—N, wenig bekannt. Das Auftreten von Phosphiniden wurde immerhin durch einige organische Abfangreaktionen wahrscheinlich gemacht^[1], während solche Nachweise für Arsinidene fehlen. Es wird vermutet, daß sie bei der Bildung von Cyclooligoarsanen, (RAs)_n, als Zwischenstufe fungieren^[2]. Mit der Synthese von C₆H₅As[Cr(CO)₅]₂ (1) ist es uns erstmals gelungen, das „Arsiniden“ Phenylarsandiy in einem Metallkomplex zu stabilisieren.

Der hellgelbe Komplex (OC)₅CrAs(C₆H₅)H₂ (2)^[3] läßt sich mit n-Butyllithium zu orangefarbenem (OC)₅CrAs(C₆H₅)Li₂ metallieren, das durch Umsetzung mit N,N-Dichlorcyclohexylamin und chromatographische Aufarbeitung in (1) übergeführt werden kann.

[*] Doz. Dr. G. Huttner und H.-G. Schmid
Anorganisch-chemisches Laboratorium
Fachbereich Chemie der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

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



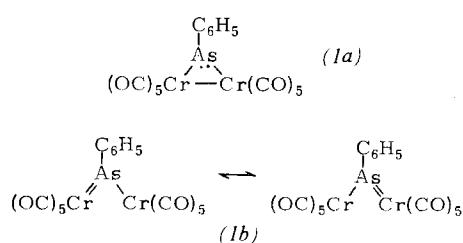
Das Produkt (1) kristallisiert in tiefvioletten, metallisch glänzenden Blättchen, die in Durchsicht blau erscheinen; in Benzol, Toluol und Methylenchlorid ist es mit intensiv blaugrüner Farbe gut löslich. Bei $45^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr kann der neue Komplex unter teilweiser Zersetzung sublimiert werden; unter N_2 schmilzt er im geschlossenen Rohr bei 104°C . Kristalle von (1) sind an der Luft mehrere Stunden haltbar, Lösungen zersetzen sich jedoch rasch.

Im Massenspektrum von (1) tritt das Molekül-Ion bei $m/e = 536$ (bez. auf ^{52}Cr) auf. Sukzessive Abspaltung von zehn CO-Gruppen – ausgewiesen durch die entsprechenden Massenlinien und metastabilen Übergänge – führt zu $[\text{Cr}_2\text{AsC}_6\text{H}_5]^+$, das unter Verlust eines Chromatoms zu $[\text{CrAsC}_6\text{H}_5]^+$ zerfällt.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (1) zeigt außer einem Multiplett für die Phenylprotonen ($\delta = 7.5\text{--}8.0$ ppm, int. TMS) kein weiteres Signal.

Das IR-Spektrum von (1) zeigt im ν_{CO} -Bereich Absorptionsen bei 2082 (s), 2032 (m), 1984 (sst) und 1953 (s) cm^{-1} (n-Hexan), deren Zahl auf eine gestörte C_{4v} -Symmetrie der $(OC)_5\text{Cr}$ -Gruppen hinweist. Die ν_{CO} -Banden von (2) liegen demgegenüber bei niedrigeren Frequenzen: 2068 (st), 1950 (sst) und 1923 (s) cm^{-1} (n-Hexan). Die im Spektrum von (2) (KBr) bei 2140 und 775 cm^{-1} auftretenden ν_{AsH^+} - und δ_{AsH^+} -Absorptionsen sind naturgemäß bei (1) nicht zu beobachten, während die Schwingungen des $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}$ -Restes in beiden Verbindungen bei etwa den gleichen Wellenzahlen zu finden sind^[4].

Für die Bindung des Vier-Elektronen-Liganden $\text{C}_6\text{H}_5\text{—As}^{\cdot\cdot}$ in (1) kommen zwei Alternativen in Frage:



Bei (1a) wäre der potentielle Vier-Elektronen-Ligand nur mit zwei Elektronen an der Bindung beteiligt; die Chromatome würden durch je eine Metall-Metall- und eine Metall-Arsen-Bindung die Edelgas-Elektronenkonfiguration erreichen. Bei (1b) erreicht das Arsenatom sein Elektronenoktett durch $\text{Cr}_{dr}\text{—As}_{pr}$ -Rückbindung; die Elektronenlücken an den Chromatomen der $(OC)_5\text{Cr}$ -Gruppen werden durch die beiden Elektronenpaare des Arsiniden-Liganden gefüllt.

Die kurzwellige Lage der ν_{CO} -Absorptionen in (1) lässt auf eine starke Metall-Ligand-Rückbindung schließen; sie deutet damit – ebenso wie die ungewöhnliche Farbe von (1) – auf die Strukturalternative (1b) hin, die inzwischen durch eine Strukturanalyse nachgewiesen wurde^[5].

Für den neuen Verbindungstyp, in dem eine Arsandiyl-Gruppe durch Metall-dπ-Arsen-pπ-Doppelbindungen stabilisiert ist, schlagen wir die Bezeichnung „Arsiniden-Komplexe“ vor.

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten werden unter N_2 -Schutz durchgeführt. $^1\text{H-NMR}$: Jeol C-60HL; Massenspektren: Atlas CH4, Ionenquelle TO4.

2.75 g (7.9 mmol) (2) werden in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst. Bei -78°C wird innerhalb 5 min unter kräftigem Rühren eine Lösung von 16 mmol n-Butyllithium in 16 ml n-Pentan zugetropft. Die orangefarbene Reaktionslösung wird sofort mit 2 ml N,N -Dichlorcyclohexylamin (14.2 mmol) versetzt. Bei -50°C wird 30 min gerührt, dann bei -20°C das Lösungsmittel abgezogen. Der orangefarbene Rückstand (– die berechnete Menge LiCl lässt sich hier als toluol-unlöslicher Anteil nachweisen –) wird in 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und bei 18°C chromatographiert (Silikagel, Merck, Korngröße 0.063–0.200 mm, 3% H_2O ; Laufmittel CH_2Cl_2 ; Säulendiffusionsdimension: Länge 10 cm, ϕ 4 cm). Ein grünlich-gelber Vorlauf enthält Azocyclohexan neben einem Gemisch noch nicht genau charakterisierter Cycloarsan-Chrom-Komplexe. Die grünschwarze Zone von (1) entwickelt sich langsam und wird mit insgesamt 250 ml CH_2Cl_2 eluiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei 18°C wird erneut bei -15°C chromatographiert (Silikagel, wie oben, 0% H_2O ; Laufmittel CH_2Cl_2 ; Säulendiffusionsdimension: Länge 25 cm, ϕ 2 cm). (1) wandert als breite, grünschwarze Zone, die nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus 5 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/25$ ml n-Pentan bei -78°C 0.23 g (11%) analysenreines (1) ergibt.

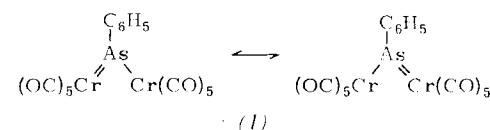
Eingegangen am 31. Januar,
in veränderter Form am 19. März 1975 [Z 215a]

- [1] A. Ecker u. U. Schmidt, Chem. Ber. 106, 1453 (1973); zit. Lit.
- [2] O. M. Nefedow u. M. N. Manakov, Angew. Chem. 78, 1039 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1021 (1966).
- [3] G. Huttner u. H.-G. Schmid, unveröffentlicht.
- [4] Eine Analyse des IR-Spektrums von $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsH}_2$ findet sich bei H. Stenzenbacher u. H. Schindlbauer, Spectrochim. Acta 26 A, 1713 (1970).
- [5] G. Huttner, J. von Seyerl, M. Marsili u. H.-G. Schmid, Angew. Chem. 87, 455 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 6 (1975).

Arsiniden-Komplexe: Struktur und Elektronenspektrum von $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ ^{**}

Von Gottfried Huttner, Joachim von Seyerl, Mario Marsili und Hans-Georg Schmid^{*}

Für Phenylarsinidenbis(pentacarbonylchrom) (1), das sich durch Entmetallierung von $(OC)_5\text{CrAs}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Li}_2$ darstellen lässt^[1], wurde eine Struktur mit einem mehrfach gebundenen Arsiniden-Brückenliganden diskutiert:



Da sich diese neuartige Struktur durch spektroskopische Untersuchungen nicht beweisen ließ, haben wir eine Strukturanalyse von (1) durchgeführt^[2].

Die in Abbildung 1 wiedergegebene Struktur von (1) entspricht der vorgeschlagenen Formulierung. Sie zeigt folgende Besonderheiten:

1. Arsen liegt in trigonal-planarer Koordination vor. (1) ist somit das erste Beispiel für $\text{As}^{\cdot\cdot}$ in dieser Koordinationsgeometrie.
2. Den Arsen-Chrom-Bindungen kommt mit einer mittleren Länge von 238 pm ein deutlicher π -Bindungsanteil zu. Sie

[*] Doz. Dr. G. Huttner, cand. chem. J. von Seyerl, cand. chem. M. Marsili und H.-G. Schmid
Anorganisch-chemisches Laboratorium
Fachbereich Chemie der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

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