

Wir haben die gefundene Beziehung zur Ermittlung der Konformation des neu synthetisierten cyclo-Homoanthranoyl-L-prolyls (9) angewendet (Fp=260–261 °C; C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (230,25), gef. m/e=230 (M<sup>+</sup>)). Verbindung (9) läßt sich mit Dreiding-Modellen in zwei stabilen Konformationen aufbauen, von denen die eine θ=30°, die andere θ zwischen 70 und 100° aufweist. Wir fanden Δδ<sub>γp</sub>=8,25, so daß wir dem cyclischen Peptid (9) anhand der Geraden für *cis*-XPro in Abbildung 2 θ=75–80° zuordnen.

Eingegangen am 16. Juni 1975 [Z 276]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 18877-34-4 / (2): 19943-27-2 / (3): 2277-82-9 / (4): 53990-72-0 / (5): 25191-13-3 / (6): 56144-84-4 / (7): 25213-33-6 / (8): 113-73-5 / (9): 56144-85-5 / Antamanid-Na<sup>+</sup>: 34344-26-8.

- [1] Siehe z. B. D. E. Dorman u. F. A. Bovey, J. Org. Chem. 38, 2379 (1973), und dort zit. Lit.
- [2] Die Messungen wurden von Herrn W. Pryss im Laboratorium von Dr. K.-H. Pook ausgeführt. Wir danken ihm für seine ausgezeichnete Arbeit.
- [3] Zur Definition der räumlichen Parameter der Peptidkette siehe die IUPAC-IUB Recommendation in Biochemistry 9, 3471 (1970).
- [4] I. Z. Siemion, Liebigs Ann. Chem. 748, 88 (1971).
- [5] Ch. M. Deber, D. A. Torchia u. E. R. Blout, J. Am. Chem. Soc. 93, 4893 (1971).
- [6] W. Traub u. U. Shmueli, Nature 198, 1165 (1963).
- [7] P. M. Cowan u. S. McGavin, Nature 176, 561 (1953).
- [8] V. Madison, M. Atreyi, C. M. Deber u. E. R. Blout, J. Am. Chem. Soc. 96, 6725 (1974).
- [9] W. A. Gibbons, J. A. Sogn, A. Stern, L. C. Craig u. L. F. Johnson, Nature 227, 840 (1970).
- [10] D. J. Patel, Biochemistry 12, 667 (1973).
- [11] I. L. Karle, J. Am. Chem. Soc. 96, 4000 (1974).
- [12] G. R. Bedford u. P. J. Sadler, Biochim. Biophys. Acta 343, 656 (1974).
- [13] Der ebenfalls röntgenographisch analysierte Na<sup>+</sup>-Komplex stimmt mit dem Li<sup>+</sup>-Komplex weitgehend überein; siehe I. L. Karle, J. Karle, Th. Wieland, W. Burgermeister, H. Faulstich u. B. Witkop, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 70, 1836 (1973).

## C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P[Mn(CO)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>, ein Phosphiniden-Komplex mit trigonal planar koordiniertem Phosphor(I)<sup>[\*\*]</sup>

Von Gottfried Huttner, Hans-Dieter Müller, Albin Frank und Hans Lorenz<sup>[\*]</sup>

Wir haben kürzlich über Synthese und Struktur des Arsini-den-Komplexes C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>As[Cr(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> (1) berichtet<sup>[1]</sup>, in dem Phenylarsandiyl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>As, als Brückenligand mit trigonal planar koordiniertem Arsen(I) stabilisiert ist.

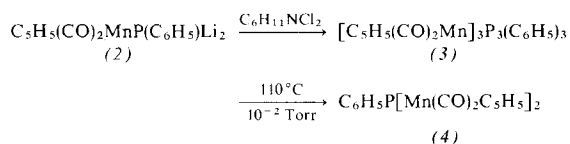
Während durch den Nachweis von (1) das Auftreten von Phenylarsiniden erstmals gesichert ist, wurde das intermediäre Auftreten von Phosphiniden-Zwischenstufen – vor allem durch Arbeiten von U. Schmidt<sup>[2]</sup> – mit Hilfe von Abfangreaktionen nachgewiesen. Wir fanden nun, daß Phenylphosphiniden, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P, ebenso wie Phenylarsiniden als Ligand in Übergangsmetall-Komplexen stabilisiert werden kann:

Der Phosphiniden-Komplex (4) entsteht bei der Thermolyse von Tris(cyclopentadienyldicarbonylmangan)-triphenylcyclophosphan (3), das sich bei der Entlithiierung von Cyclopentadienyldicarbonylmangandilithiophenylphosphan (2)<sup>[3]</sup> bildet.

(4) schlägt sich beim Erwärmen von (3) auf 110 °C bei 10<sup>–2</sup> Torr an einem Kühlfinger (12 °C) als violetter feinkristalliner

Festkörper nieder. Es kann auch durch 20minütiges Kochen von (3) in Toluol erhalten werden.

(4) schmilzt bei 125 °C unter Zersetzung; es löst sich mit rotvioletter Farbe gut in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder Toluol, weniger gut in n-Pentan.

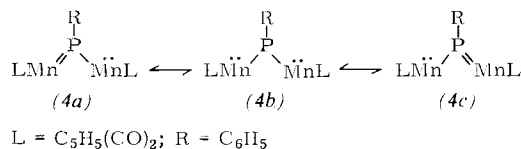


Sein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1 : 2, die den Phenyl- und den Cyclopentadienyl-Protonen zuzuordnen sind [δ (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) = 6,9, δ (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) = 4,15 ppm rel. int. TMS].

Im IR-Spektrum von (4) beobachtet man sechs Banden für die CO-Valenz-Schwingungen [1992 (st), 1972 (st), 1938 (sst), 1912 (sst), 1902 (st), 1883 (st) cm<sup>–1</sup> in Toluol]. Die Zahl der Banden läßt auf das Vorliegen rotamerer Formen schließen; die Bandenlage weist auf gute Elektronen-Acceptor-Eigenschaften des Phosphiniden-Liganden hin.

Im Massenspektrum von (4) treten neben dem Molekülion bei m/e=460 Peaks für die um zwei und vier CO-Gruppen ärmeren Fragmente auf. Außerdem beobachtet man Signale für die Ionen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>MnP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>MnP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup> und P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>.

Das Elektronenspektrum von (4) zeigt eine intensive Absorption bei 19600 cm<sup>–1</sup> (ε = 7000 mol l<sup>–1</sup> cm<sup>–1</sup>), die in Komplexen des Typs C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>MnL (L = Phosphan, Amin) nicht auftritt. Ähnlich wie beim Arsiniden-Komplex (1)<sup>[4]</sup> ordnen wir diese Bande einem Elektronenübergang im Drei-Zentren-Vier-π-Elektronen-System (4a) bis (4c) zu.



Die Formeln deuten an, daß vier Elektronen aus gefüllten Mangan-d-Orbitalen benützt werden, um die Oktett-Lücke des Sextett-Liganden C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>–P: aufzufüllen.

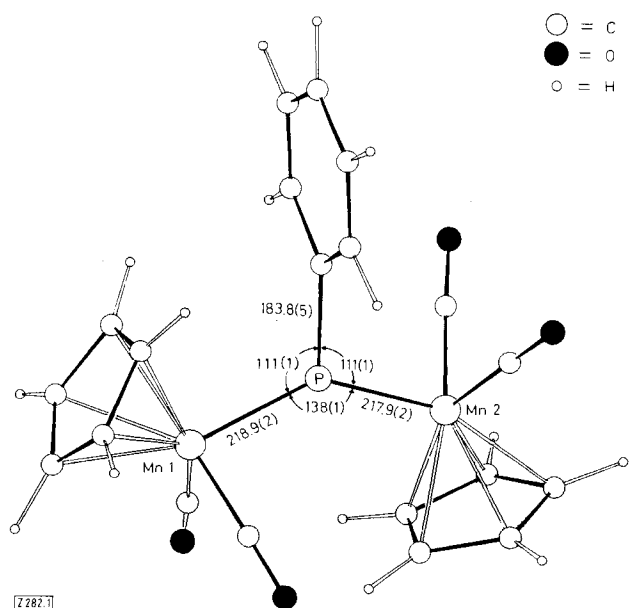


Abb. 1. Struktur von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P[Mn(CO)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>.

[\*] Doz. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. H.-D. Müller, Dipl.-Chem. A. Frank und Dr. H. Lorenz  
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften unterstützt.

In Übereinstimmung damit zeigt die Röntgen-Strukturanalyse von (4) (Abb. 1)<sup>[5]</sup>, daß das Phosphoratom mit seinen drei Substituentenatomen (Mn, Mn und C<sub>phenyl</sub>) in einer Ebene liegt und daß die Mn—P-Abstände ungewöhnlich kurz sind. Sie betragen  $218.4 \pm 0.2$  pm, während man in Mangan-Phosphan-Komplexen Mn—P-Bindungslängen im Bereich von 226 bis 240 pm beobachtet<sup>[6]</sup>.

Der Phosphiniden-Komplex (4) ist somit die erste Verbindung, in der Phosphor(I) trigonal planar koordiniert ist und durch Metall-d $\pi$ -Phosphor-p $\pi$ -Bindungen stabilisiert wird.

Eingegangen am 13. Juni 1975 [Z 282]

CAS-Registry-Nummern:

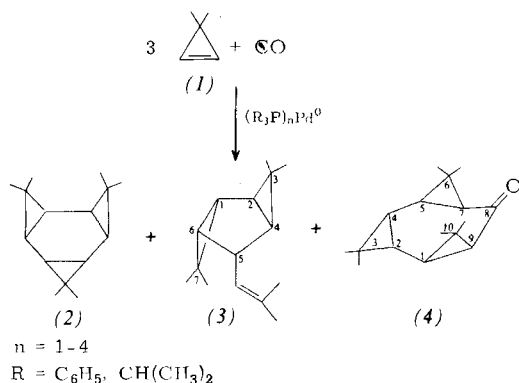
(2): 55758-70-8 / (3): 55758-71-9 / (4): 56348-60-8.

- [1] G. Huttner u. H.-G. Schmid, Angew. Chem. 87, 454 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 433 (1975).
- [2] A. Ecker u. U. Schmidt, Chem. Ber. 106, 1453 (1973); und dort zit. Lit.
- [3] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank u. H. Lorenz, Angew. Chem. 87, 597 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 572 (1975).
- [4] G. Huttner, J. von Seyerl, M. Marsili u. H.-G. Schmid, Angew. Chem. 87, 455 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 434 (1975).
- [5] R=0.05; Meßdaten: Syntex-P2; Lösung: Syntex-XTL.
- [6] W. K. Dean, G. L. Simon, P. M. Treichel u. L. F. Dohl, J. Organometal. Chem. 50, 193 (1973); und dort zit. Lit.

## Hexamethyl-tris- $\sigma$ -homotropen aus 3,3-Dimethylcyclopropen und Kohlenmonoxid

Von Paul Binger und Ulf Schuchardt<sup>[\*]</sup>

3,3-Dimethylcyclopropen (1) läßt sich an phosphanmodifizierten Palladium(0)-Katalysatoren quantitativ in Hexamethyl-tris- $\sigma$ -homobenzol (2) umwandeln<sup>[1, 2]</sup>. An den gleichen Katalysatoren kann man aus (1) und Kohlenmonoxid Hexamethyl-tris- $\sigma$ -homotropen (4)<sup>[3]</sup> in bis zu 90% Ausbeute darstellen. Die Homooligomerisate von (1), die Verbindungen (2) und (3)<sup>[4]</sup>, treten dabei als einzige weitere Produkte auf.



Die Ausbeute an (4) ist von der CO-Konzentration sowie von der Temperatur und der Reaktionszeit abhängig (vgl. Tabelle 1). Hohe CO-Konzentration und tiefe Temperaturen begünstigen die Bildung von (4).

Die zu (4) führende Mischoligomerisation ist nach unserem Wissen die erste glatt verlaufende, durch Übergangsmetallverbindungen katalysierte Synthese eines cyclischen Ketons aus Alken und CO.

Die Bildung des Tricycloheptan-Derivats (3) aus (1) ist wahrscheinlich auf einen durch CO-Liganden modifizierten

Pd-Katalysator zurückzuführen, an dem (1) zum 2,2-Dimethylvinylcarben umgelagert wird (vgl. <sup>[5]</sup>).

Die Identifizierung von (3) und (4) gelang durch spektroskopische Daten (IR, MS, <sup>1</sup>H-NMR). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

Tabelle 1. Abhängigkeit der Ausbeute an (4) von der CO-Konzentration und den Reaktionsbedingungen. Es wurden jeweils 8 g (0.12 mol) (1) umgesetzt.

Katalysator	CO-Druck [atm]	T [°C]	t [h]	(2)	Ausb. [%] (3)	(4)
A [a]	1	30	3	75	5	20
B [b]	70	30	20	7	4	89
B [b]	70	60	3	63	20	17

[a] 1 mmol Pd(acac)<sub>2</sub>/1 mmol P[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>/2 mmol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in 40 ml Diäthyläther.

[b] 0.15 mmol [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>4</sub>Pd in 20 ml Benzol.

von (4) beweist dessen *syn,anti,syn*-Struktur [ $\tau$ =8.68 (d, 7-H, 9-H; J=9.5 Hz), 9.59 (d, 1-H, 5-H; J=10 Hz), 9.66 ppm (s, 2-H, 4-H; J<sub>4,5</sub> und J<sub>1,2</sub> ≈ 0)].

### Arbeitsvorschrift:

In einem 60-ml-V4A-Stahlautoklaven werden bei  $-78^\circ\text{C}$  0.2 g (0.17 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und 8 g (0.12 mol) (1) in 20 ml Benzol gelöst und 71 atm CO aufgepreßt. Man schüttelt den Autoklaven 20 h bei  $30^\circ\text{C}$ . Nach Abblasen von 3.5 Nl überschüssigem CO enthält der Autoklav 23.4 g gelbe Lösung. Fraktionierende Destillation ergibt nach Benzol 0.6 g vom K<sub>p</sub>=55–60°C/0.1 Torr der Zusammensetzung (GC): 10.1% Benzol; 25.5% (3); 56.8% (2); 2.6% (4) und restliche 5.1% (2 Peaks). Aus dem Rückstand erhält man durch Sublimation bei  $100^\circ\text{C}$  (Badtemperatur)/0.1 Torr 4.3 g 97.6proz. (GC) farbloses (4) [Rest (GC): 0.2% (3) und 2% (2)] und bei  $120^\circ\text{C}$  2.5 g reines (GC) (4) vom F<sub>p</sub>=98°C. Gesamtausbeute an (4): 6.7 g (89%).

Eingegangen am 4. Juli 1975 [Z 283]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 3907-06-0 / (2): 56390-01-3 / (3): 56348-21-1 / (4): 56348-22-2 / [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>4</sub>Pd: 14221-01-3.

- [1] P. Binger, G. Schroth u. J. McMeeking, Angew. Chem. 86, 518 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 465 (1974).
- [2] P. Binger u. U. Schuchardt, unveröffentlicht.
- [3] Systematischer Name: 3,3,6,6,10,10-Hexamethyl-*syn,anti,syn*-tetracyclo[7.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]decan-8-on.
- [4] 3,3,7,7-Tetramethyl-5-(2-methyl-1-propenyl)-*trans*-tricyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>]heptan.
- [5] P. Binger u. J. McMeeking, Angew. Chem. 86, 518 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 466 (1974).

## Racematspaltung optisch stabiler substituierter Butadiene<sup>[\*\*]</sup>

Von Manfred Rösner und Gert Köbrich †<sup>[\*]</sup>

In vorangegangenen Arbeiten wurde die Chiralität nichtplanarer Butadiene als Konzept vorgestellt<sup>[1]</sup>. Im Gegensatz zu atropisomeren Biphenylen (1) und Styrol-Derivaten (2) waren optisch stabile Enantiomere bei offenkettigen, chiralen Butadienen (3) bisher nicht bekannt.

[\*] Dr. M. Rösner und Prof. Dr. G. Köbrich †  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
3 Hannover, Schneiderberg 1 B

[\*\*] Teil der Dissertation M. Rösner, Technische Universität Hannover 1975. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Chirale Butadiene, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: [3].

[\*] Dr. P. Binger und Dr. U. Schuchardt  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1