

Wir haben die gefundene Beziehung zur Ermittlung der Konformation des neu synthetisierten cyclo-Homoanthranoyl-L-prolyls (9) angewendet ($F_p = 260\text{--}261^\circ\text{C}$; $C_{13}H_{14}N_2O_2$ (230.25), gef. m/e = 230 (M^+)). Verbindung (9) läßt sich mit Dreidien-Modellen in zwei stabilen Konformationen aufbauen, von denen die eine $\theta = 30^\circ$, die andere θ zwischen 70 und 100° aufweist. Wir fanden $\Delta\delta_{\beta} = 8.25$, so daß wir dem cyclischen Peptid (9) anhand der Geraden für *cis*-XPro in Abbildung 2 $\theta = 75\text{--}80^\circ$ 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⁺: 34344-26-8.

- [1] Siehe z. B. D. E. Dorman u. F. A. Borey, 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⁺-Komplex stimmt mit dem Li⁺-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).

C₆H₅P[Mn(CO)₂C₆H₅]₂, ein Phosphiniden-Komplex mit trigonal planar koordiniertem Phosphor(I)^[**]

Von Gottfried Huttner, Hans-Dieter Müller, Albin Frank und Hans Lorenz^[*]

Wir haben kürzlich über Synthese und Struktur des Arsiniden-Komplexes C₆H₅As[Cr(CO)₅]₂ (1) berichtet^[1], in dem Phenylarsandiyl, C₆H₅As, als Brückengligand 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^[2] – mit Hilfe von Absangreaktionen nachgewiesen. Wir fanden nun, daß Phenylphosphiniden, C₆H₅P, ebenso wie Phenylarsiniden als Ligand in Übergangsmetall-Komplexen stabilisiert werden kann:

Der Phosphiniden-Komplex (4) entsteht bei der Thermolyse von Tris(cyclopentadienyldicarbonylmangan)-triphenylcyclotriphosphan (3), das sich bei der Entlithierung von Cyclopentadienyldicarbonylmangandilithiophenylphosphoran (2)^[3] bildet.

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

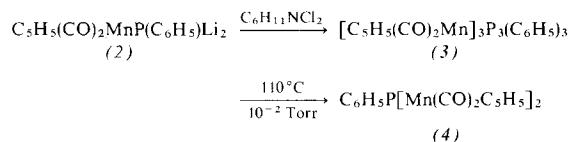
[*] Doz. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. H.-D. Müller, Dipl.-Chem. A. Frank und Dr. H. Lorenz

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.

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 CH₂Cl₂ oder Toluol, weniger gut in n-Pentan.

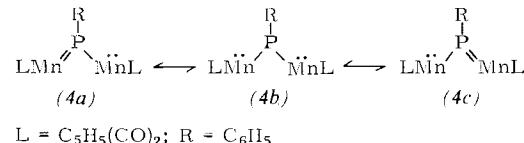


Sein ¹H-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1:2, die den Phenyl- und den Cyclopentadienyl-Protonen zuzuordnen sind [δ (C₆H₅) = 6.9, δ (C₅H₅) = 4.15 ppm rel. int. TMS].

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⁻¹ 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 C₅H₅(CO)₂MnP(C₆H₅)⁺, C₅H₅MnP(C₆H₅)⁺ und P(C₆H₅)⁺.

Das Elektronenspektrum von (4) zeigt eine intensive Absorption bei 19600 cm⁻¹ ($\epsilon = 7000 \text{ mol l}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die in Komplexen des Typs C₅H₅(CO)₂MnL (L = Phosphan, Amin) nicht auftritt. Ähnlich wie beim Arsiniden-Komplex (1)^[4] 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 benutzt werden, um die Oktett-Lücke des Sextett-Liganden C₆H₅—P: aufzufüllen.

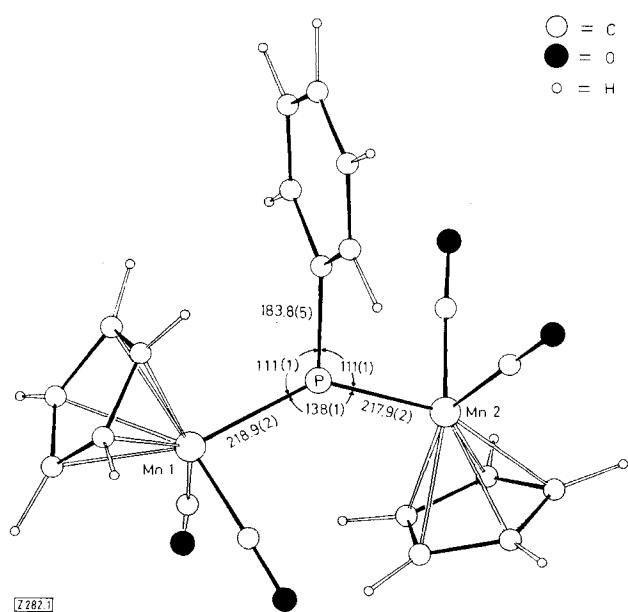


Abb. 1. Struktur von C₆H₅P[Mn(CO)₂C₆H₅]₂.

In Übereinstimmung damit zeigt die Röntgen-Strukturanalyse von (4) (Abb. 1)^[15], daß das Phosphoratom mit seinen drei Substituentenatomen (Mn, Mn und C_{Phenyl}) in einer Ebene liegt und daß die Mn—P-Abstände ungewöhnlich kurz sind. Sie betragen 218.4±0.2 pm, während man im Mangan-Phosphan-Komplexen Mn—P-Bindungslängen im Bereich von 226 bis 240 pm beobachtet^[16].

Der Phosphiniden-Komplex (4) ist somit die erste Verbindung, in der Phosphor(i) trigonal planar koordiniert ist und durch Metall-dπ-Phosphor-π-Bindungen stabilisiert wird.

Eingegangen am 13. Juni 1975 [Z 282]

CAS-Registry-Nummern:

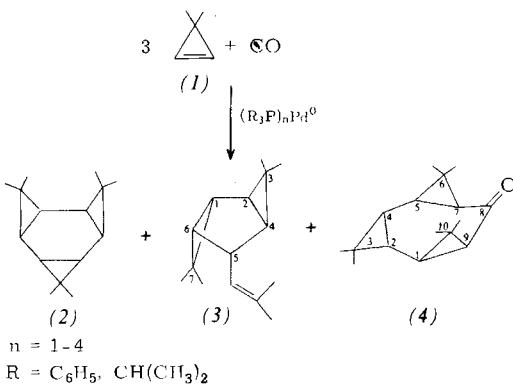
(1): 55758-70-8 / (3): 55758-71-9 / (4): 56348-60-8.

- [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-P2₁; Lösung: Syntex-XTL.
- [6] W. K. Dean, G. L. Simon, P. M. Treichel u. L. F. Dahl, J. Organometal. Chem. 50, 193 (1973); und dort zit. Lit.

Hexamethyl-tris-σ-homotropon aus 3,3-Dimethylcyclopropen und Kohlenmonoxid

Von Paul Binger und Ulf Schuchardt^[*]

3,3-Dimethylcyclopropen (1) läßt sich an phosphanmodifizierten Palladium(0)-Katalysatoren quantitativ in Hexamethyl-tris-*trans*-σ-homobenzol (2) umwandeln^[1, 2]. An den gleichen Katalysatoren kann man aus (1) und Kohlenmonoxid Hexamethyl-tris-σ-homotropon (4)^[3] in bis zu 90% Ausbeute darstellen. Die Homooligomerisation von (1), die Verbindungen (2) und (3)^[4], 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

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

Pd-Katalysator zurückzuführen, an dem (1) zum 2,2-Dimethylvinylcarben umgelagert wird (vgl. ^[15]).

Die Identifizierung von (3) und (4) gelang durch spektroskopische Daten (IR, MS, ¹H-NMR). Das ¹H-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]	Ausb. [%] (2)	Ausb. [%] (3)	Ausb. [%] (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)₂/1 mmol P[CH(CH₃)₂]₃/2 mmol (C₂H₅)₂AlOC₂H₅ in 40 ml Diäthyläther.

[b] 0.15 mmol [(C₆H₅)₃P]₄Pd 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_{4,5} und J_{1,2} ≈ 0)].

Arbeitsvorschrift:

In einem 60-ml-V4A-Stahlautoklaven werden bei ~78°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°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 Kp=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°C (Badtemperatur)/0.1 Torr 4.3 g 97.6 proz. (GC) farbloses (4) [Rest (GC): 0.2% (3) und 2% (2)] und bei 120°C 2.5 g reines (GC) (4) vom Fp=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 / [(C₆H₅)₃P]₄Pd: 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: 3,3,6,10,10-Hexamethyl-*syn,anti,syn*-tetracyclo[7.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]dec-8-on.
- [4] 3,3,7,7-Tetramethyl-5-(2-methyl-1-propenyl)-*trans*-tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan.
- [5] P. Binger u. J. McMeeking, Angew. Chem. 86, 518 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 466 (1974).

Racematspaltung optisch stabiler substituierter Butadiene^[**]

Von Manfred Rösner und Gert Köbrich †^[*]

In vorangegangenen Arbeiten wurde die Chiralität nichtplanarer Butadiene als Konzept vorgestellt^[1]. 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].