

Substituenten am Phosphor und von seiner formalen Ladung – nur sehr wenig um einen Mittelwert von 222 pm^[1]. Überraschend erschien daher der lange P–P-Abstand in P_2F_4 , der kürzlich zu 228.1(6) pm bestimmt wurde^[2]. Wir haben jetzt in Übergangsmetallkomplexen des 1,2-Dichlor-1,2-diphenyl-diphosphans noch längere P–P-Abstände gefunden, die sich – wie der Strukturvergleich zweier diastereomerer Diphosphankomplexe zeigt – wenigstens zum Teil als eine Folge sterischer Wechselwirkungen deuten lassen.

Das symmetrisch substituierte Diphosphan $Ph_2P_2Cl_2$ bildet mit $(CO)_5Cr$ die zweikernigen Komplexe (1)^[3]. Die Strukturen der *meso*-Form (1a) und des Racemats (1b) wurden röntgenographisch bestimmt^[4] (Abb. 1).

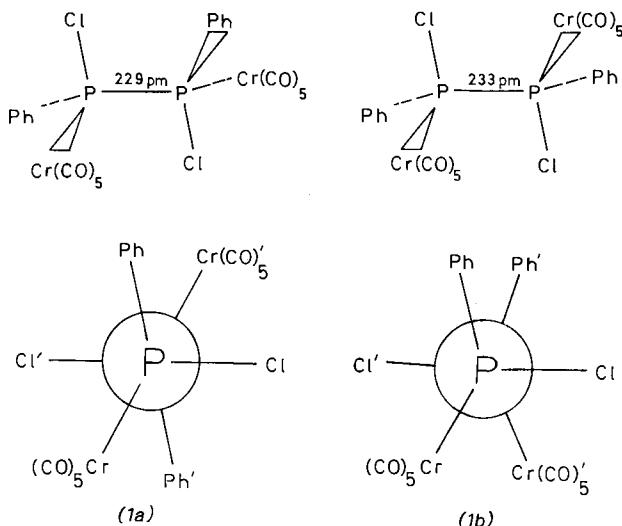


Abb. 1. Schematische Darstellung der diastereomeren Diphosphankomplexe (1a) und (1b).

Der P–P-Abstand der *meso*-Form (1a) beträgt 229.0(1) pm und liegt damit am oberen Ende des bisher für Diphosphane^[2, 5] und deren Komplexe^[6] beobachteten Wertebereichs.

In der Racemform (1b) ist der P–P-Abstand um 3.7 pm auf 232.7(6) pm aufgeweitet; (1b) zeigt damit den längsten bisher für Diphosphane bekannt gewordenen P–P-Abstand.

Da (1a) und (1b) die gleichen Substituenten am Phosphor tragen, kann der Unterschied der P–P-Bindungslängen nur auf sterische Wechselwirkungen zwischen den Substituenten zurückzuführen sein, die im Racemat (1b) (Symmetrie C_2) eine ungünstigere Anordnung einnehmen müssen als in der inversionssymmetrischen *meso*-Form (1a) (Abb. 1).

Die Verbindungen (1a) und (1b) sind unseres Wissens das erste Diastereomerenpaar, für das signifikante Unterschiede der zentralen Bindungslänge festgestellt werden konnten.

Ein eingegangen am 1. Dezember 1976,
in veränderter Form am 28. Januar 1977 [Z 661]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 61966-61-8 / (1b): 62014-78-2

[1] D. E. C. Corbridge: The Structural Chemistry of Phosphorus. Elsevier, Amsterdam 1974.

[2] H. L. Hodges, L. S. Su, L. S. Bartell, Inorg. Chem. 14, 599 (1975).

[3] G. Huttner, H. Willenberg, H.-D. Müller, unveröffentlicht.

[4] Messung: SYNTEX-P21; Lösung: SYNTEX-XTL; (1a): Raumgruppe PI, Z = 1, 1379 unabhängige Intensitäten ($I \geq 3\sigma$), T = 183 K, R₁ = 0.037; (1b): Raumgruppe C2/c, Z = 4, 633 unabhängige Intensitäten ($I \geq 3\sigma$), T = 298 K, R₁ = 0.062.

[5] Eine Übersicht findet sich außer in [1] in Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. A 72, 129 (1975).

[6] G. Huttner, H.-D. Müller, V. Bejenke, O. Orama, Z. Naturforsch. 31 b, 1166 (1976); J. A. J. Jarvis, R. H. B. Mais, P. G. Owston, D. T. Thompson, J. Chem. Soc. A 1968, 622 und dort zit. Lit.

Ein Monothiooxalato-O,S-oxo-Komplex des Molybdäns mit zwei S_2^{2-} -Liganden

Von Karl Mennemann und Rainer Mattes^[*]

Bei Untersuchungen zum reaktiven Verhalten von ein- und zweikernigen Halogeno- und Oxalato-oxomolybdaten(v) gegenüber Thiooxalaten^[1] isolierten wir aus wäßriger Lösung dunkelrote Kristalle einer Molybdänverbindung mit einem unerwartet hohen Schwefelgehalt. Das IR-Spektrum zeigte die Anwesenheit von O,S-koordiniertem Monothiooxalat^[2] sowie eines endständig an Molybdän gebundenen Sauerstoffatoms [$\nu(MoO)$: 930 cm⁻¹] an; eine Bande bei 530 cm⁻¹ konnte zunächst nicht zugeordnet werden.

Wie eine Röntgen-Strukturanalyse^[3] ergab, ist das Molybdänatom siebenfach in Form einer pentagonalen Bipyramide koordiniert (vgl. Abb. 1): die äquatoriale Ebene enthält nur Schwefelatome und zwar das S-Atom des Monothiooxalatliganden [$d(MoS)$: 253(2) pm] und überraschenderweise zwei S_2 -Gruppen mit einem mittleren Mo–S-Abstand von 238(2) pm und einem S–S-Abstand von 203(2) pm; ein terminales Sauerstoffatom und ein O-Atom der Carboxygruppe des Monothiooxalats bilden die beiden Spitzen der Bipyramide [$d(MoO)$: 170(4) bzw. 231(4) pm]. Die Geometrie ist somit analog der des schwefelfreien Peroxo-Komplexes $K_2[MoO(O_2)_2(C_2O_4)]$ ^[4].

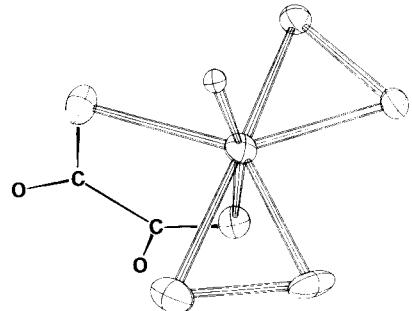


Abb. 1. Struktur des komplexen Anions in Caesium-bis(disulfido)monothiooxalato-O,S-oxomolybdat(VI) (1).

Verbindungen mit S_2 -Gruppen als Liganden sind bisher von Iridium und Rhodium^[5], von Niob^[6], z.B. $(\eta^5-C_5H_5)_2Nb(S_2)X$ mit X = Cl, Br, I, SCN, und von Molybdän^[7], $MoO(S_2)[S_2CN(C_3H_7)_2]_2$, bekannt. In allen Fällen wird im IR-Spektrum eine Bande bei 520 bis 560 cm⁻¹ beobachtet, die wie auch beim neuen Molybdänkomplex (1) der S–S-Valenzschwingung zuzuordnen ist. In den genannten früheren Arbeiten wird betont, daß S_2 -Moleküle an das Metallzentrum gebunden seien, und dem Metallatom die sich daraus ergebende Oxidationszahl zugeschrieben (z.B. Nb^{III}, Mo^{IV}). Im Gegensatz dazu sind wir der Ansicht, daß zumindest die Niob- und Molybdänverbindungen einschließlich (1) besser als Disulfido-Komplexe mit S_2^{2-} -Liganden, d.h. als Schwefelanaloga der Peroxo-Komplexe von Niob(v) und Molybdän(vi), zu charakterisieren sind^[8]. Wir nennen folgende Gründe: Die Struktur des Anions von (1) entspricht der eines Diperoxomolybdat(VI)^[4]; die Annahme von neutralen S_2 -Liganden würde hier für Molybdän die Oxidationszahl +2 ergeben; eine Reduktion von Mo^V zu Mo^{II} ist aber unter unseren Versuchsbedingungen nicht möglich. Durchleiten von O_2 durch die Lösung während der Reaktion erhöht sogar die Ausbeute an $Cs_2[MoO(S_2)_2(C_2O_4)_2]$. Eine endständige Mo–O-Bindung mit Doppelbindungscharakter ist für Mo^{II} nicht zu erwarten^[9].

[*] Prof. Dr. R. Mattes, Dipl.-Chem. K. Mennemann
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

Arbeitsvorschrift:

3 g $\text{Cs}_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden in 80 ml H_2O gelöst. Zur heißen Lösung gibt man portionsweise 6.05 g $\text{Cs}_2(\text{C}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{-}1,2)$. Sie verfärbt sich unter Durchleiten von O_2 rasch von dunkelrot über tiefgrün nach blau. Nach Abtrennung eines gelbgrünen, kristallinen Niederschlags (ca. 2 g), der auch einige rote Kristalle enthält, und eines roten, röntgenamorphen Niederschlags wird die Lösung wieder rot. In der Kälte kristallisiert schließlich dunkelrotes bis schwarzes $\text{Cs}_2[\text{MoO}(\text{S}_2)_2\text{(COS-CO}_2)]$ aus; Ausbeute 350 mg.

Die Identifizierung der weiteren Produkte gibt wichtige Hinweise auf den Reaktionsablauf: So handelt es sich bei den gelbgrünen Kristallen nach Analyse und Strukturaufklärung um $\text{Cs}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{C}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{-}1,2)_2]$, bei den übrigen Produkten ebenfalls um schwefel- und/oder sauerstoffverbrückte dimere Dithioxoalato-oxo-Komplexe von Molybdän(v)^[10].

Eingegangen am 2. Februar 1977 [Z 666]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{Cs}_2[\text{MoO}(\text{S}_2)_2\text{(COS-CO}_2)]$: 61951-17-5 /
 $\text{Cs}_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 61951-18-6 /
 $\text{Cs}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{C}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{-}1,2)_2]$: 62005-76-9

- [1] W. Stork, R. Matthes, Angew. Chem. 87, 452 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 436 (1975).
- [2] R. Matthes, W. Stork, J. Kahlenberg, Spectrochim. Acta, im Druck.
- [3] a=1183(2), b=1141(3), c=916.7(1) pm; Raumgruppe Pna2₁; Z=4. Paired-Daten; 584 Reflexe mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$; R=0.059.
- [4] R. Stomberg, Acta Chem. Scand. 24, 2024 (1970).
- [5] Vgl. W. D. Bonds, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 94, 3413 (1972); zit. Lit.
- [6] P. M. Treichel, G. P. Werber, J. Am. Chem. Soc. 90, 1753 (1968).
- [7] J. Dirand, L. Ricard, R. Weiss, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 11, 661 (1975).
- [8] In einer Fußnote von [6] wird auf die mit der unseren übereinstimmende Auffassung der Gutachter hingewiesen. Die dort erwähnte Strukturuntersuchung von L. F. Dahl et al., die einen S—S-Abstand von ca. 170 pm (!) ergeben haben soll, ist bisher nicht publiziert worden.
- [9] Vgl. K. Mennemann, R. Matthes, Angew. Chem. 88, 92 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 118 (1976).
- [10] K. Mennemann, unveröffentlicht.

Synthese und Bestimmung der absoluten Konfiguration von Pyrenophorin und Vermiculin^{**}

Von Dieter Seebach, Bernhard Seuring, Hans-Otto Kalinowski, Winfried Lubosch und Bernd Renger^[*]

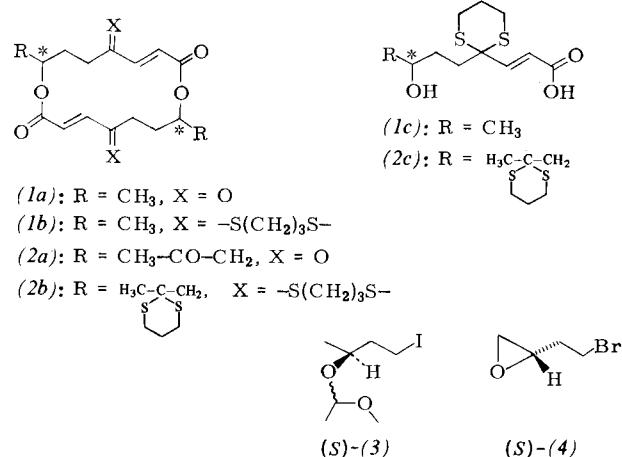
(–)-Pyrenophorin (1a) (Fungizid)^[11] und (–)-Vermiculin (2a) (Antibioticum)^[2] sind zwei einfache cytotoxische makrocyclische Dilactide („Dilide“). Beide wurden schon als d,l-Verbindungen synthetisiert^[3], die absoluten Konfigurationen (R,R oder S,S) an den in der Formel durch Sterne gekennzeichneten C-Atomen sind bisher nicht bekannt. Wir berichten hier über andersartige, ergiebige Synthesen der beiden Naturstoffe. Sie gehen aus von den optisch aktiven Bausteinen (S)-(3)^[4] und (S)-(4)^[4], aus denen die Hydroxysäure (1c) bzw. (2c) aufgebaut werden. „Dimerisierende Cyclisierung“ führt zu (1b) bzw. (2b), deren Hydrolyse schließlich zu enantiomerenreinem Pyrenophorin (1a) bzw. Vermiculin (2a). Da die chiralen Edukte aus β-Hydroxybuttersäureester [\rightarrow (3)] und Äpfelsäure [\rightarrow (4)] („chiral pool“^[5]) bekannter absoluter Konfiguration hergestellt wurden^[4] und die Stereochemie des einzigen am Asymmetriezentrum ablaufenden Syntheseschrittes bekannt ist (siehe unten), ergibt sich aus diesen Total-

[*] Prof. Dr. D. Seebach [+], Dipl.-Chem. B. Seuring, Dr. H.-O. Kalinowski, Dipl.-Chem. W. Lubosch, Dipl.-Chem. B. Renger
Institut für Organische Chemie der Universität Gießen
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen

[+] Korrespondenzautor. Neue Anschrift: Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz).

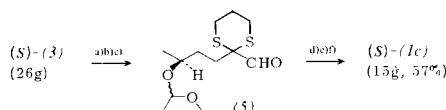
[**] Teil der geplanten Dissertation von B. Seuring, Universität Gießen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. H. Gerlach (ETH Zürich) und Dr. J. Fuska (Universität Bratislava) für Vergleichsprüfen.

synthesen auch die Zuordnung der absoluten Konfigurationen der Naturstoffe.



„Halbes Pyrenophorin“ (1c) (vgl. Schema 1): Aus dem acetalschützten Iodalkohol (3) erhält man durch zwei C—C-Verknüpfungen nach der Dithian-Methode im Eintopfverfahren^[6] den Aldehyd (5), der durch eine Wittig-Reaktion in den α,β-ungesättigten Ester umgewandelt wird; Hydrolyse der Acetal- und der Estergruppe liefert (1c).

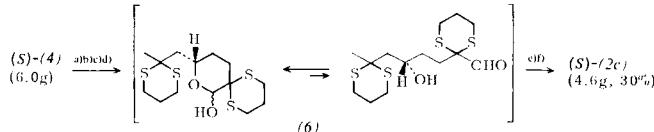
Schema 1. Herstellung der Hydroxysäure (1c).



- a) Zugabe von (3) (opt. Reinheit 90%) zu 2-Li-1,3-Dithian in THF bei -100°C , in 3 h auf -78°C , dann in 12 h auf $+10^\circ\text{C}$;
- b) n-BuLi zugeben (-40°C), 30 h bei -25°C (Kühltruhe);
- c) bei -78°C Dimethylformamid zuspritzen, nach Aufwärmen auf -20°C in NaCl-Lösung geben.
- d) Rohprodukt (5) mit Überschuss $\text{Ph}_3\text{P=CH-CO}_2\text{Me}$ in Benzol 30 h unter Rückfluß erhitzen, über SiO_2 filtrieren;
- e) $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$, 3 h, Raumtemperatur;
- f) $\text{LiOH}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$, 5 h, Raumtemperatur, Waschen der alkalischen Phase, dann $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$, Extraktion und Kristallisation von (1c).

„Halbes Vermiculin“ (2c) (vgl. Schema 2): Auch hier werden zunächst drei C—C-Verknüpfungen nach der Dithian-Methode hintereinander im Eintopfverfahren durchgeführt^[6]. Bei tiefer Temperatur reagiert dabei das difunktionelle Elektrophil (4) nur am „Bromende“ mit Li-Dithian; anschließende Öffnung des Epoxids mit Methyldithian-Anion und Formylie rung am zuerst eingeführten Dithianzentrum ergibt den Aldehyd (6), welcher praktisch ganz als cyclisches Halbacetal vorliegt. Die weiteren Schritte sind dann wiederum eine Wittig-Reaktion mit Methoxycarbonylmethylenphosphoran und Hydrolyse des entstandenen Esters zur Säure (2c), die nach extraktiver Reinigung kristallisiert.

Schema 2. Herstellung der Hydroxysäure (2c).



- a) Zugabe von (4) ($[\alpha]_D = -23.9^\circ$ ($c=4.8$; CHCl_3), >95% opt. rein) zu 2-Li-1,3-Dithian in THF, 2d zwischen -78 und -5°C ;
- b) dazu 2-Li-2-Methyl-1,3-dithian-Lösung, 1d zwischen -30 und 0°C ;
- c) Metallierung mit n-BuLi/TMEDA; 1d bei -20°C ;
- d) Zugabe von Dimethylformamid bei -70°C , Aufwärmen auf -10°C , Aufarbeiten zu (6);
- e) Rohprodukt (6) mit $\text{Ph}_3\text{P=CH-CO}_2\text{Me}$ olefinieren, Dioxan, 50h Rückfluß;
- f) $\text{LiOH}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$, analog Schema 1.