

Aufgrund der hohen Ausbeuten aller Schritte sowie der großen Stabilität der Dithianeinheit gegen Säuren, Basen und starke Nucleophile kann man bis zur Stufe der kristallinen 7-Hydroxsäuren (*1c*) oder (*2c*) (vgl. Tabelle 1) bei beiden Synthesen auf Aufarbeitung und/oder Reinigung verzichten^[6] und – wie aus Schema 1 und 2 ersichtlich – größere Mengen leicht herstellen. Dies mag die Vorteile der Verwendung von 1,3-Dithianen zur C—C-Verknüpfung und nucleophilen Acylierung vor allem bei vielstufigen Synthesen demonstrieren.

Tabelle 1. Physikalische und/oder spektroskopische Daten der Verbindungen (*1*) und (*2*).

(1a)	Fp = 175°C [a]; $[\alpha]_D = -54.5^\circ$ (c = 0.48, Aceton) [a, b]
(1b)	$[\alpha]_D = -109^\circ$ (c = 0.36, CHCl ₃); ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ = 164.6, 149.1, 124.5, 68.9, 52.9, 34.6, 28.0, 27.4, 26.7, 25.0, 17.5 ppm [b]
(1c)	Fp = 83 bis 84°C; $[\alpha]_D = +6.1^\circ$ (c = 1, CHCl ₃)
(2a)	Fp = 174°C (Zers.); $[\alpha]_D = +11.7^\circ$ (c = 0.3, CHCl ₃) [c, d]
(2b)	Fp = 207 bis 208°C (Zers.); $[\alpha]_D = +66.8^\circ$ (c = 1.5, CDCl ₃)
(2c)	$[\alpha]_D = +25.8^\circ$ (c = 0.9, CHCl ₃); ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ = 170.9, 152.3, 122.8, 68.7, 53.3, 47.5, 37.4, 31.8, 28.5, 27.2, 26.8, 26.6, 25.0, 24.6 ppm

[a] Lit. [1]: Fp = 175°C; $[\alpha]_D = -50^\circ$.

[b] ¹H-NMR identisch mit den Angaben in Lit. [3a].

[c] Lit. [2]: Fp = 175 bis 177°C (Zers.); $[\alpha]_D = -12.5^\circ$ (c = 0.2, CHCl₃); das ¹³C-NMR-Spektrum ist mit dem einer authentischen Probe des Naturstoffs identisch.

[d] ¹H-NMR identisch mit den Angaben in Lit. [3b].

Das einzige Verfahren, nach dem uns die dimerisierenden Cyclisierungen von (*1c*) und (*2c*) zu den Dithianderivaten (*1b*) und (*2b*) der Zielmoleküle bisher gelangen, ist die Azodicarbonäureester/Triphenylphosphoran-Methode^[7] [10⁻² M, Toluol, 2 d, -25 bis +20°C; 60% (*1b*) bzw. 25% (*2b*) nach präparativer Schichtchromatographie, vgl. Tabelle 1]. Hierbei tritt – wie bei intermolekularen Veresterungen^[8a] mit diesem Reagens – Inversion am Carbinol-C-Atom ein^[8b]. So mit müssen auch die „Dilide“ (*1b*) und (*2b*) und die aus ihnen durch Hydrolyse der Dithiangruppen mit HgO/BF₃ · Et₂O^[9] erhaltenen Proben von (–)-Pyrenophorin (*1a*) und (+)-Vermiculin (*2a*) (70 bzw. 60%; Tabelle 1) nicht wie die Ausgangsverbindungen (*S*)-, sondern (*R,R*)-konfiguriert sein. Das bedeutet, daß der Naturstoff Pyrenophorin die (*R,R*)-Konfiguration, natürliches Vermiculin aber die (*S,S*)-Konfiguration besitzt.

Eingegangen am 31. Januar 1977 [Z 663]

CAS-Registry-Nummern:

- (1a): 5739-85-5 / (1b): 61989-64-8 / (1c): 61847-04-9 / (–)(2a): 37244-00-1 /
- (+)-(2a): 61847-02-7 / (2b): 61847-03-8 / (2c): 61847-05-0 / (3): 61847-06-1 /
- (4): 61847-07-2 / (5): 61847-08-3 / (6): 61847-09-4 /
- 2-Li-1,3-Dithian: 36049-90-8 / Ph₃P=CH—CO₂Me: 15677-02-8

- [1] S. Nozoe, K. Hirai, K. Tsuda, K. Ishibashi, M. Shirasaka, J. F. Grove, Tetrahedron Lett. 1965, 4675; J. F. Grove, J. Chem. Soc. C 1971, 2261 und zit. Lit.
- [2] J. Fuska et al., J. Antibiot. 25, 208 (1972); 27, 141 (1974); Antibiotiki (Moscow) 19, 890 (1974); R. K. Boeckmann, jr., J. Fayos, J. Clardy, J. Am. Chem. Soc. 96, 5954 (1974).
- [3] a) E. W. Colvin, T. A. Purcell, R. A. Raphael, J. Chem. Soc. Perkin I 1976, 1718; J. C. S. Chem. Commun. 1972, 1031; H. Gerlach, persönliche Mitteilung; b) E. J. Corey, K. C. Nicolaou, T. Toru, J. Am. Chem. Soc. 97, 2287 (1975). – Anmerkung bei der Korrektur: d.) Vermiculin aus Hagemanns Ester; Y. Fukuyama, C. L. Kirkemo, J. D. White, J. Am. Chem. Soc. 99, 646 (1977).
- [4] B. Seuring, D. Seebach, Helv. Chim. Acta, im Druck.
- [5] D. Seebach, H.-O. Kalinowski, Nachr. Chem. Tech. 24, 415 (1976).
- [6] Sämtliche Zwischenprodukte wurden auch isoliert und voll charakterisiert.
- [7] T. Kurihara, Y. Nakajima, O. Mitsunobu, Tetrahedron Lett. 1976, 2455.
- [8] a) H. Loibner, E. Zbiral, Helv. Chim. Acta 59, 2100 (1976) und zit. Lit.; Ausnahme: G. Grynkiewicz, Roczn. Chem. 50, 1449 (1976). – b) Wir haben an Modellsystemen [Methylester von (*1c*) bzw. (*2c*)]/Zimt-

säure und (+)-(*E,R*)-12-Hydroxy-9-octadecensäure, vgl. H. Gerlach, K. Oertel, A. Thalmann, Helv. Chim. Acta 59, 755 (1976)] bewiesen, daß unsere Zwischenprodukte intermolekular (entspricht 1. Schritt der dimerisierenden Cyclisierung) und eine chirale Hydroxysäure intramolekular (entspricht 2. Schritt der dimerisierenden Cyclisierung) unter Inversion am Carbinolzentrum reagieren.

- [9] E. Vedejs, P. L. Fuchs, J. Org. Chem. 36, 366 (1971).

Unsymmetrische Brückenkomplexe vom Typ $\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{OR})_3\text{Mo}\text{-}\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ mit zwei Mo-Zentren unterschiedlicher Oxidationszahl^[**]

Von Basil Kanellakopoulos, Dietrich Nöthe, Klaus Weidenhammer, Henning Wienand und Manfred L. Ziegler^[*]

Die symmetrischen Zweikernkomplexe ($\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$)₂MoX₃Mo($\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$) (*1*) mit X = Cl, Br, I, OCH₃ wurden vor kurzem synthetisiert^[11] und anhand von NIR- und ESCA-Untersuchungen als „Mixed-Valence“-Verbindungen charakterisiert^[12].

Wir haben durch Umsetzung von ($\pi\text{-C}_7\text{H}_7$)₂Mo(CO)₂Br mit Natriumalkoholaten oder -phenolaten die Komplexe ($\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7$)₂Mo(OR)₃Mo($\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$) (*2*) [R = CH₃ (*2a*), C₂H₅ (*2b*), C₆H₅ (*2c*), C₆H₄CH₃ (*2d*), C₆H₄Cl (*2e*)] erhalten^[3]. Die Verbindungen (*2*) – unseres Wissens die ersten unsymmetrischen „Mixed-Valence“-Komplexe mit π -Säuren als Liganden – wurden durch Elementaranalyse, IR- und Massenspektren, ESR-Messungen sowie durch eine Röntgen-Strukturanalyse^[4] an (*2a*) identifiziert. Aus Abbildung 1 geht hervor, daß es sich um Zweikernkomplexe handelt, in denen die beiden Mo-Zentren durch drei OR-Brücken verknüpft sind; die Koordination des einen Mo-Atoms wird vervollständigt durch einen 1-3- η -Cycloheptatrienyl- und zwei Carbonylliganden, die des zweiten durch einen 1-7- η -Cycloheptatrienyl-liganden.

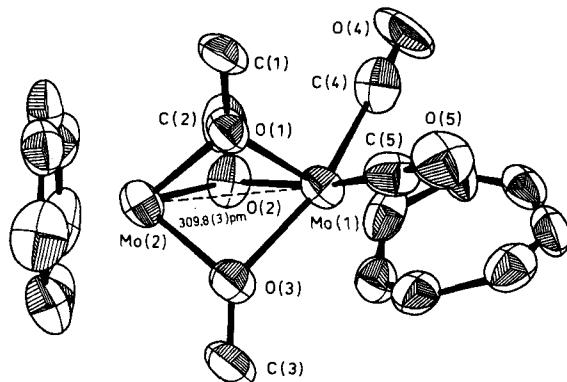


Abb. 1. ORTEP-Darstellung eines Moleküls (*2a*). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%; alle Atome sind maßstabsgerecht gezeichnet.

Erwartungsgemäß sind die IR-Banden im CO-Valenzschwingungsbereich gegenüber dem einkernigen Bromid nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben^[5]. Im Massenspektrum (Varian MAT CH7, 70 eV, Ionenquelle 150°C, Verdampfungstem-

[*] Prof. Dr. B. Kanellakopoulos
Kernforschungszentrum Karlsruhe – Institut für Heiße Chemie
Postfach 3640, D-7500 Karlsruhe

Dr. D. Nöthe, Dipl.-Chem. K. Weidenhammer, Dipl.-Chem. H. Wienand,
Prof. Dr. M. L. Ziegler^[+]
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[+] Korrespondenzautor.

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

peratur: 175 (2a), 145 (2b), 185 (2c), 198 (2d), 185°C (2e)) lassen sich nur bei den Alkylderivaten die Molekül-Ionen (M^+) beobachten, bei den Arylderivaten entsprechen die Liniengröße der Masse den Fragment-Ionen ($M^+ - 2CO$).

Da von den Verbindungen (2) keine brauchbaren 1H -NMR-Spektren zu erhalten waren, wurden ESR-Untersuchungen an (2a), (2b) und (2e) durchgeführt. Die Spezies erwiesen sich als paramagnetisch. Suszeptibilitätsmessungen (Faraday-Methode) ergaben bei Raumtemperatur $\mu_{eff} = 1.735 \mu_B$, entsprechend einem ungepaarten Elektron. Die paramagnetische Suszeptibilität bleibt von 4.2 bis 300 K für sechs magnetische Felder (zwischen 3.50 und 13.1 kG) feldunabhängig und gehorcht dem Curie-Weiß-Gesetz ($C=5$ K).

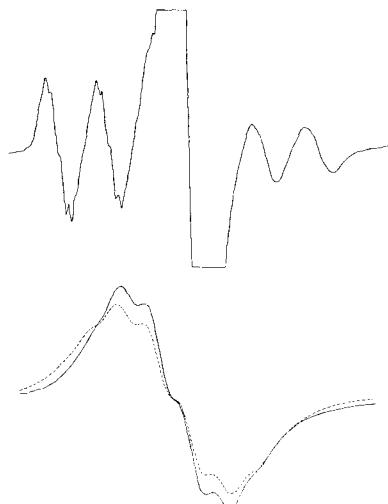


Abb. 2. ESR-Gesamtspektrum von (2a) (oben). Der untere Teil zeigt die zentrale Linie (— gemessen, --- simuliert).

Wie Abbildung 2 zeigt, befindet sich das ungepaarte Elektron bei nur einem Molybdänkern ($^{92,94,96,98,100}Mo$ (75 %), I=0 und $^{95,97}Mo$ (25 %), I=5/2), anderenfalls sollte bei äquivalenten Mo-Atomen ein 11-Linienspektrum, bei Nichtäquivalenz ein 36-Linienspektrum auftreten. Die Superhyperfeinstruktur deutet auf zusätzliche Wechselwirkung des Elektrons mit magnetisch aktiven Kernen hin; Linienzahl und Intensitätsverhältnisse beweisen die Anwesenheit von sieben magnetisch äquivalenten Protonen ($a_H = 5.2$ G). Eine Wechselwirkung mit den Brückenliganden ist nicht nachzuweisen, da Substitution von OCH_3 durch OC_2H_5 und OC_6H_4Cl keine Änderung im Spektrum bewirkt ($g = 1.9537$, $a_{Mo} = 46.4$ G (2a); $g = 1.9529$, $a_{Mo} = 46.7$ G (2b); $g = 1.9530$, $a_{Mo} = 48$ G (2e)).

Arbeitsvorschrift:

Zur Lösung von 1.6 g (5 mmol) $\pi-C_7H_7Mo(CO)_2Br$ in 150 ml Methanol gibt man bei Raumtemperatur 280 mg (5 mmol) $NaOCH_3$. Nach 48 h wird die anfangs grüne, später gelb-grüne Lösung zur Trockne eingeengt, der Rückstand in 30 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und in Pentan/Petrolether (300 ml, 1:1) gegeben. (2a) bleibt in Lösung und kann durch Einengen daraus in schwarzen Kristallen isoliert werden.

Eingegangen am 2. Februar 1977 [Z 667]

CAS-Registry-Nummern:

(2a): 62005-82-7 / (2b): 62005-83-8 / (2c): 62005-85-0 / (2d): 62005-86-1 / (2e): 62005-84-9 / $\pi-C_7H_7Mo(CO)_2Br$: 53556-07-3

- [1] M. Bochmann, M. Cooke, M. Green, H. P. Kirsch, F. G. A. Stone, A. J. Welch, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 381.
- [2] G. C. Allen, M. Green, B. J. Lee, H. P. Kirsch, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 794.
- [3] D. Mohr, H. Wienand, M. L. Ziegler, noch unveröffentlicht.
- [4] Die Verbindung (2a) kann aus CH_2Cl_2/n -Pentan (1:1) durch langsames Abziehen des Lösungsmittels ohne Energiezufuhr kristallin erhalten wer-

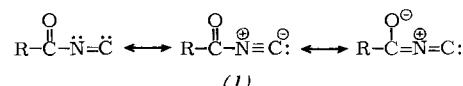
den. Sie kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{T}-C_1^1$ mit $a = 958.9(3)$, $b = 1049.8(4)$, $c = 2002.5(5)$ pm; $\alpha = 92.76(2)$, $\beta = 99.64(2)$, $\gamma = 95.53(2)$ °; $Z = 4$. Es wurden 5830 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Siemens-AED) gemessen und in üblicher Weise korrigiert; $R = 7.5$ %.

- [5] vco (CH_2Cl_2 ; cm $^{-1}$): (2a) 1935 (sst), 1845 (st); (2b) 1930 (sst), 1845 (sst); (2c) 1990 (st), 1948 (sst), 1855 (sst); (2d) 1990 (sst), 1940 (sst), 1890 (sst), 1860 (sst); (2e) 1980 (s), 1935 (sst), 1855 (sst).

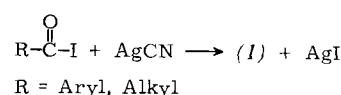
N-Acylisocyanide[**]

Von Gerhard Höfle und Bernd Lange[†]

Während Acylcyanide seit 1832 bekannt und gut untersucht sind^[2], konnten die isomeren N-Acylisocyanide (1) bisher weder nachgewiesen noch dargestellt werden^[3]. Diese Verbindungen sollten – im Gegensatz zu den Alkyl- und Arylisocyaniden – auch als elektrophile Carbene reagieren können, was sie zu attraktiven Partnern bei Cycloadditionen machen würde.



Die Darstellung aliphatischer und aromatischer Verbindungen des Typs (1) gelang uns nun überraschend einfach durch Umsetzung von Carbonsäureiodiden mit Silbercyanid.



Unterbricht man Folgereaktionen von (1) unmittelbar nach Verbrauch des Säureiodids durch Kühlen auf ca. -30 °C, so können z.B. N-Benzoyl- (1a) und N-Pivaloylisocyanid (1b) in Lösung IR- und ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Beide Verbindungen zeigen in $CHCl_3$ eine intensive Isocyanidbande bei 2100 cm $^{-1}$ und Carbonylbanden bei 1738 cm $^{-1}$ [(1a)] und 1758 cm $^{-1}$ [(1b)]. Im ^{13}C -NMR-Spektrum^[4] von (1a) findet man ein Carbonylsignal bei 154.8 ppm und ein Signal für die Isocyanogruppe bei 165.0 ppm. Dies und die Kopplungen $^{1}J_{^{13}CO}, ^{14}N = 6$ Hz und $^{2}J_{^{13}CO}, ^{13}CN = 7$ Hz beweisen die angenommene Struktur. Aus dem Vergleich mit den spektroskopischen Daten anderer Isocyanide^[5] ergibt sich, daß der Acylrest in (1) entgegen den Erwartungen die Elektronenverteilung in der Isocyanogruppe nur wenig beeinflußt.

Die Isolierung von (1a) gelingt am besten durch Tieftemperatursublimation im Hochvakuum und führt mit 73 % Ausbeute zu farblosen Kristallen von intensivem isocyanidartigem Geruch. Am Schmelzpunkt bei 14 °C wandelt sich (1a) innerhalb weniger Minuten in das bekannte Trimer^[6] um, in sehr verdünnten Lösungen ist es jedoch über viele Stunden existenzfähig^[7].

Bei der Reaktion mit Methanol entsteht in guter Ausbeute Benzoesäuremethylester, mit verdünnter HCl nebeneinander Benzoesäure und N-Formylbenzamid. Die hohe Carbonylaktivierung zeigt sich auch in der raschen Umlagerung in Benzoylisocyanid mit dem Acylüberträger 4-Pyrrolidinopyridin^[8] und der Acylierung von 1-Diethylaminopropin zu (2). Mit dem elektronenarmen Acetylendicarbonsäureester kommt dagegen

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Höfle, Dipl.-Chem. B. Lange
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Reaktionen Organischer Halogenverbindungen mit Silbercyanid, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 2. Mitteilung: [1].