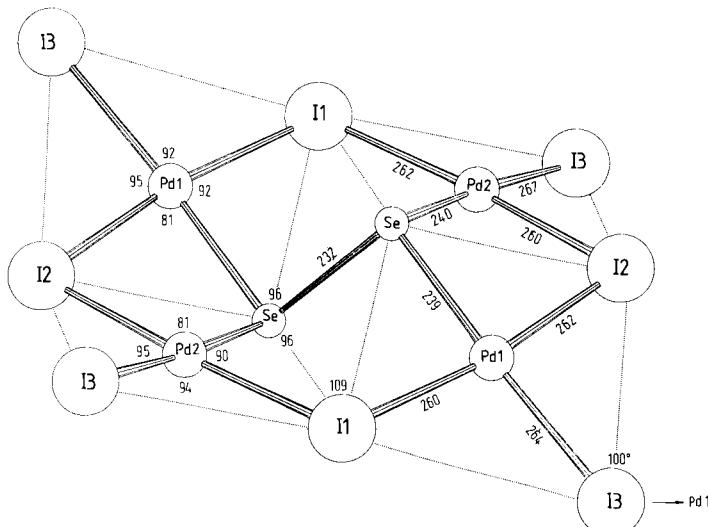


stand bei 25°C:  $\rho = 4 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) und die auffällige Farbe der Verbindung deuten jedoch darauf hin, daß die Bindungsverhältnisse nur durch das Bändermodell zu erfassen sind.

In den schwarzen, metallisch glänzenden Kristallrauten von  $\text{Pd}_2\text{SeI}_3$  besitzt Pd dagegen die formale Oxidationsstufe +2, denn in der rhombischen Elementarzelle sind die Pd-Atome quadratisch-planar von drei I- und dem Se-Atom einer  $\text{Se}_2$ -Gruppe umgeben. Die  $\text{Se}_2^-$ -Gruppierung verbindet vier dieser Quadrate zu  $\text{Pd}_4\text{Se}_2\text{I}_4\text{I}_{4/2}$ -Baueinheiten (vgl. Abb. 2), die wiederum über die vier Ecken zu stark gewellten Schichten verknüpft sind.



Cyclisierung zum Indengerüst und die damit verbundene 1,3-Wasserstoffverschiebung von der *ortho*-Position des Phenylrings zum ursprünglichen Carbenkohlenstoff müssen daher ausschließlich dem Einfluß des Chroms zugeschrieben werden, dessen Rolle als aktives Zentrum im Sinne einer Template-Reaktion anzusehen ist.

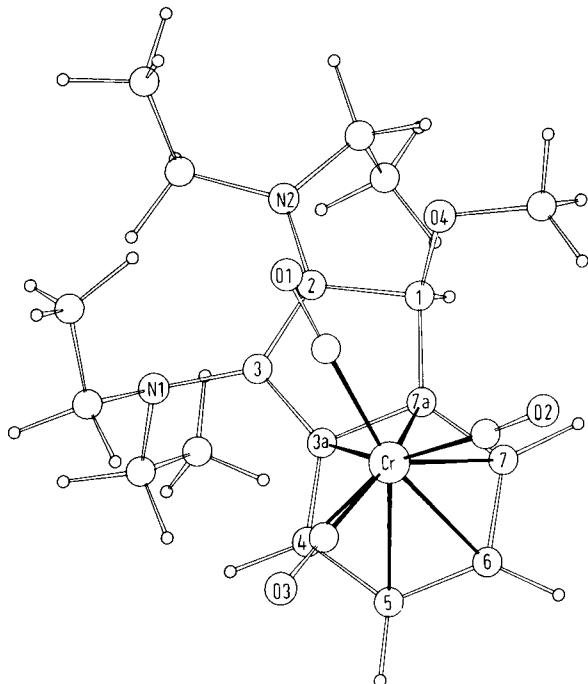


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes (3) im Kristall.

#### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter  $N_2$ -Schutz mit getrockneten (Na),  $N_2$ -gesättigten Lösungsmitteln auszuführen. – 0.40 g (0.885 mmol) (2)<sup>[2a]</sup> werden in 10 ml Decan 2 h auf 125°C erwärmt, wobei eine Farbaufhellung nach gelb eintritt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel (Merck, Akt. 2–3) mit Benzol/Pentan (2:1) chromatographiert. Die Hauptzone liefert gelbe Kristalle; Ausbeute: 0.28 g (75%) (3),  $F_p$ =64°C.

Eingegangen am 1. August 1978 [Z 73]

- [1] Reaktionen von Komplexliganden, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 13. Mitteilung: K. H. Dötz, R. Dietz, J. Organomet. Chem. 157, C55 (1978).  
 [2] a) K. H. Dötz, C. G. Kreiter, Chem. Ber. 109, 2026 (1976); b) K. H. Dötz, ibid. 110, 78 (1977).  
 [3] 1318 Strukturfaktoren ( $I \geq 5.2 \sigma$ , Syntex P2<sub>1</sub>/XTL,  $\sin \theta/\lambda = 0.5723$ ),  $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ ,  $R_1 = 0.067$ ; monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c,  $Z = 4$ ,  $a = 1843(2)$ ,  $b = 1222(2)$ ,  $c = 1944(2) \text{ pm}$ ,  $\beta = 150.78(8)^\circ$ ,  $V = 2138.0 \times 10^6 \text{ pm}^3$ .

#### Optisch aktives Tricyclo[6.4.0.0<sup>4,9</sup>]dodecan<sup>[\*\*]</sup>

Von Hartmuth Buding und Hans Musso<sup>[\*]</sup>

Professor Hans Brockmann zum 75. Geburtstag gewidmet

Chirale Moleküle ohne meßbare optische Drehung sind selten (Beispiele siehe<sup>[1, 2]</sup>). Die reinen Enantiomere der Titelverbindung (5) – (5a) und (5b) – sollten nach den Brewsterschen

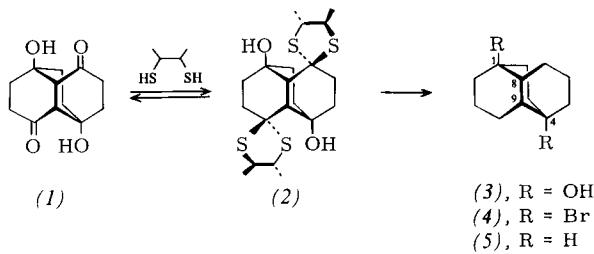
[\*] Dipl.-Chem. H. Buding, Prof. Dr. H. Musso

Institut für Organische Chemie der Universität  
Richard-Wilstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

[\*\*] Prof. Dr. G. Snatzke, Bochum, danken wir für die Aufnahme und Diskussion der CD-Spektren, Prof. Dr. G. Pfleiderer und Dr. E. Pauly, Stuttgart, für die Messung der ORD-Spektren. – Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG unterstützt.

Regeln<sup>[3]</sup> praktisch keine meßbare Drehung besitzen. Deshalb war es reizvoll, die Enantiomere herzustellen und ihre Chiralität zu beweisen.

Das inzwischen aus Furanophan leicht zugängliche Dihydroxydiketon (1)<sup>[4]</sup> besitzt das gewünschte Grundgerüst und liefert mit (–)-(R)-2,3-Butandithiol<sup>[5]</sup> ein Gemisch der diastereomeren Dithioacetale (2), das an Kieselgel mit Tetrachlorkohlenstoff/Aceton (6:1) getrennt werden konnte. Das zuerst eluierte (2a) ( $F_p$ =99–101°C) ist vom polareren (2b) ( $F_p$ =146–147°C) im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum deutlich verschieden; in Gegenwart von Eu(DPM)<sub>3</sub> kann an den Signalen der Methylgruppen eine gegenseitige Verunreinigung von >0.5% ausgeschlossen werden. Kochen von (2a) und (2b) mit Raney-Nickel in Methanol ergibt in 60% Ausbeute die Alkohole (3) ( $F_p$ =219–220°C), die sich nach Olah<sup>[6]</sup> in 64% Ausbeute in die Bromide (4) ( $F_p$ =149–150°C) überführen lassen. Die Enthalogenierung gelingt sowohl mit LiAlH<sub>4</sub> in Dioxan als auch mit Tributylzinnhydrid ohne Lösungsmittel und liefert die enantiomeren Kohlenwasserstoffe (5a) und (5b) in 64% Ausbeute ( $F_p$ =47.5–49°C) mit gut meßbaren  $[\alpha]_D^{20}$ -Werten. Eine partielle Racemisierung war nur beim Übergang (3) → (4) zu befürchten; die bei 0°C und +25°C erhaltenen Dibromide (4) ergaben praktisch gleiche  $[\alpha]$ -Werte. (5) zeigte weder im <sup>1</sup>H-NMR- noch im Massenspektrum olefinische Verunreinigungen und erwies sich im Gaschromatogramm als >99.6 rein. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) ist mit der Konstitution (5) vereinbar [ $\delta$ =21.1 (t), 27.8 (t), 32.3 (t), 34.2 (d; C-1, C-4), 36.3 (t), 36.7 (d; C-8, C-9)]<sup>[7]</sup>.



	$[\alpha]_D^{20}$	
	(a)	(b)
(1)	—	-103.0°
(2)	-69.9°	+ 84.4°
(3)	-49.6°	+ 49.0°
(4)	-38.8°	+ 38.0°
(5)	-30.0°	+ 27.0°
		± 0.4° ( $c = 0.12$ , Dioxan)
		± 0.4° ( $c = 0.52$ , CHCl <sub>3</sub> )
		± 0.4° ( $c = 2.02$ , CH <sub>3</sub> OH)
		± 0.4° ( $c = 2.04$ , CHCl <sub>3</sub> )
		± 2.0° ( $c = 0.23$ , Cyclohexan)

Aus dem Dithioacetal (2b) wurde auch etwas optisch aktives Diketon (1b) hergestellt (Zers. ab 237°C). Die Wechselwirkung der Chromophore läßt eine Anwendung der Oktantenregel fraglich erscheinen. Die Röntgen-Strukturanalyse an (1)<sup>[4]</sup> hatte ergeben, daß alle drei Cyclohexanringe etwas vertwistete Sesselkonformationen einnehmen. Nach EFF-Rechnungen<sup>[8]</sup> trifft das auch für die energieärmste Konformation des Kohlenwasserstoffs (5) zu, und das mag die Ursache für den unerwartet hohen Drehwert sein. – Die Bestimmung der absoluten Konfiguration wird angestrebt.

Eingegangen am 8. September 1978 [Z 76]

- [1] H. Wynberg, G. L. Hekkert, J. P. M. Houbiers, H. W. Bosch, J. Am. Chem. Soc. 87, 2635 (1965).  
 [2] M. Bloch, N. Lau, H. Musso, U. I. Záhorszky, Chem. Ber. 105, 1790 (1972).  
 [3] J. H. Brewster, Tetrahedron 13, 106 (1961); J. Am. Chem. Soc. 81, 5475, 5483, 5493 (1959).  
 [4] H.-G. Fritz, H. Henke, H. Musso, Chem. Ber. 107, 3164 (1974).  
 [5] (+)-(S)-2,3-Butandiol, das nach J. J. Plattner und H. Rapoport, J. Am. Chem. Soc. 93, 1758 (1971), aus (+)-(R)-Weinsäure erhältlich ist, wurde analog den Arbeiten von E. J. Corey und R. B. Mitra, J. Am. Chem. Soc. 84, 2938 (1962), in (–)-(R)-2,3-Butandithiol überführt.