

Reduktion zu (+)- und (-)-norphos: 9 g (-)-norphosO werden in einem Autoklaven mit 15 g HSiCl_3 in 200 ml Benzol 15 h bei 65–75 °C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 100 ml Benzol gelöst. Die Lösung wird unter Kühlung mit 25proz. NaOH versetzt, bis sich der Niederschlag gelöst hat. Nach Abtrennen der wäßrigen Phase wird die benzolische Phase mit 10 ml Wasser gewaschen. Sie enthält 6.2 g (-)-norphos (75%), das aus Aceton umkristallisiert wird; $[\alpha]_{578}^{20} = -43.5^\circ$ ($c=1$, CHCl_3), $\text{Fp} = 129\text{--}130^\circ\text{C}$. (+)-norphos: $[\alpha]_{578}^{20} = +45^\circ$, $\text{Fp} = 129\text{--}130^\circ\text{C}$.

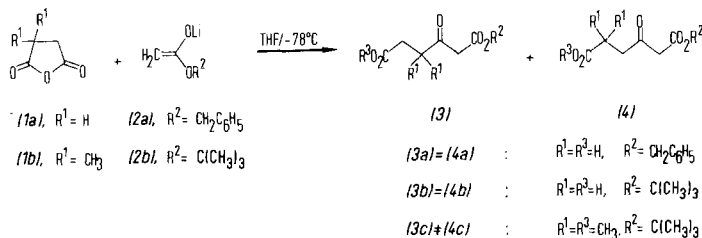
Eingegangen am 22. März 1979 [Z 261]

- [1] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1966, 1711.
- [2] L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, Angew. Chem. 80, 1034 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 942 (1968); W. S. Knowles, M. J. Sabacky, Chem. Commun. 1968, 1445.
- [3] D. Valentine, Jr., J. W. Scott, Synthesis 1978, 329.
- [4] a) H. B. Kagan, T. P. Dang, J. Am. Chem. Soc. 94, 6429 (1972); b) M. D. Fryzuk, B. Bosnich, ibid. 100, 5491 (1978).
- [5] a) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, J. Am. Chem. Soc. 97, 2567 (1975); b) M. D. Fryzuk, B. Bosnich, ibid. 99, 6262 (1977).
- [6] N. P. Nesterova, T. Y. Medved, Y. M. Polikarpov, M. K. Kabachnik, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 10, 2210 (1974).
- [7] K. Naumann, G. Zon, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. 91, 7013 (1969).
- [8] R. Glaser, M. Twaik, S. Geresh, J. Blumenfeld, Tetrahedron Lett. 1977, 4365.

Reaktion von α -Lithioessigsäureestern mit Bernstein-säureanhydriden

Von Franz-Peter Montforts und Silvio Ofner¹⁾

β -Keto adipinsäureester sind als Zwischenprodukte für Naturstoffsynthesen in vielstufigen Reaktionsfolgen mit aufwendigen Reinigungsoperationen über Malonester- und Acetessigester-Synthesen^[1] in relativ niedriger Gesamtausbeute dargestellt worden. Wir fanden, daß sich Bernsteinsäureanhydride (1) in einem Reaktionsschritt mit den α -Lithioessigsäureestern (2) zu entsprechenden, gut kristallisierenden β -Keto adipinsäure-monoestern umsetzen lassen:



Edukte	Produkte	Produktverhältnis	Ausbeute [%]
(1a) + (2a)	(3a) = (4a)	—	62
(1a) + (2b)	(3b) = (4b)	—	78
(1b) + (2b)	(3c) + (4c)	71:29 [a]	96 [b]

[a] Bestimmt durch GC-Analyse der Methylester (3c) und (4c) an 5% OV 210 Chromosorb W-AW-DMCS 80–100 (60 ml N_2 /min) und ^1H -NMR-Spektroskopie (270 MHz/ CDCl_3 /TMS) des Estergemisches. Die Zuordnung der Isomere wurde auch durch Trifluoressigsäure-Abbau (präparative Gaschromatographie) zu 3,3-Dimethyl-4-oxopentansäuremethylester (5a) bzw. 2,2-Dimethyl-4-oxopentansäuremethylester (5b) gesichert.

[b] Nach Veresterung mit Diazomethan und Kugelrohrdestillation des Diestergemisches.

[*] Dr. F. P. Montforts
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50
Dipl.-Chem. S. Ofner
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätsstraße 16, CH-8006 Zürich (Schweiz)

Das geminal dimethylierte Anhydrid (1b) reagiert bevorzugt an der höher substituierten Carbonylfunktion. Dieser Befund ist in Einklang mit Reduktionsversuchen an geminal disubstituierten Bernsteinsäureanhydriden sowie Succinimiden^[2] und läßt sich durch das Prinzip von Bürgi und Dunitz^[3] erklären, nach dem der Angriff eines Nucleophils auf die Carbonylgruppe unter einem Winkel größer als 90° verläuft, wodurch Reaktionsweg B gegenüber A begünstigt ist (vgl. Abb. 1).

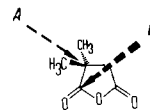


Abb. 1. Mögliche Reaktionswege für den Angriff eines Nucleophils auf die Carbonylgruppen des geminal dimethylierten Bernsteinsäureanhydrids (1b).

Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel für die regioselektive Addition eines Kohlenstoff-Nucleophils an ein solches System mit zwei Angriffsmöglichkeiten.

Arbeitsvorschrift

Zu 21.3 ml (0.102 mol) Hexamethyldisilazan in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Argon läßt man unter Rühren bei 0 °C während 30 min 43.5 ml (0.100 mol) *n*-Butyllithiumlösung (2.3 M in Hexan) zutropfen. Nach Abkühlen auf –78 °C werden 0.101 mol Ester (2a) oder (2b) in 15 min zugegeben. Das Gemisch wird 45 min weitergerührt, und zur so erhaltenen α -Lithioessigsäureester-Lösung tropft man während 20 min 0.05 mol Anhydrid (1a) oder (1b), gelöst in 60 ml Tetrahydrofuran. Nach 2.5 h im Methanol/Trockeneisbad (Temperaturanstieg auf –20 °C) gibt man 8 ml konz. Salzsäure sowie 50 ml Wasser hinzu und engt am Rotationsverdampfer ein. Die neutrale Lösung wird mit konz. Salzsäure auf pH=2 eingestellt und 5mal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten, über Natriumsulfat getrockneten Etherauszüge engt man wiederum ein. – Die β -Keto adipinsäureester (3a) und (3b) kristallisieren aus Ether/Hexan. Das Produktgemisch der Umsetzung von (1b) mit (2b) kann mit etherischer Diazomethanolösung in üblicher Weise verestert werden, die Ester (3c) und (4c) lassen sich durch Kugelrohrdestillation im Hochvakuum reinigen.

Eingegangen am 19. März 1979 [Z 260]

- [1] G. W. Kenner, J. Rimmer, K. M. Smith, J. F. Unsworth, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1977, 332; D. K. Banerjee, K. M. Sivanandiah, J. Org. Chem. 26, 1634 (1961).
- [2] D. M. Bailey, R. E. Johnson, J. Org. Chem. 35, 3574 (1970); J. B. P. A. Wijneberg, H. E. Schoemaker, W. N. Speckamp, Tetrahedron 34, 179 (1978).
- [3] H. B. Bürgi, Angew. Chem. 87, 461 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 460 (1975); R. E. Rosenfield jr., J. D. Dunitz, Helv. Chim. Acta 61, 2176 (1978).

$[\{\text{Cu}_3\text{WS}_3\text{Cl}\}(\text{PPh}_3)_3\text{O}]$, gezielte Synthese einer Verbindung mit verschiedenen Metallatomen in einem cubanartigen Gerüst

Von Achim Müller, Theng Khing Hwang und Hartmut Bögge¹⁾

Bei der aktuellen Erforschung mehrkerniger Übergangsmetall-Schwefel-Komplexe kommt Syntheseprozessen zur Verknüpfung verschiedener Metalle über Schwefel zu Clusterstrukturen eine besondere Bedeutung zu^[1,2]. Wir versuchen, derartige Verbindungen mit Thiometallaten wie MoS_4^{2-} und WS_4^{2-} gezielt aufzubauen. Unter dem Aspekt

[*] Prof. Dr. A. Müller, Dr. T. K. Hwang, Dipl.-Chem. H. Bögge
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

der Strukturvielfalt zeichnen sich mehrkernige Cu^I-Verbindungen aus. So sind u. a. die Gerüst-Einheiten {Cu₄S₄} (Ring-Struktur), {Cu₄S₆} (Adamantan-Struktur) und {Cu₈S₁₂} (Cu₈-Würfel) bekannt^[3], doch gelang es bisher nicht, cubanartige Varianten – auch solche, die neben Cu^I andere Metalle enthalten – zu synthetisieren.

Gelbes, kristallines [{Cu₃WS₃Cl}(P(C₆H₅)₃)₃O] (1) mit einem cubanartigen {Cu₃WS₃Cl}-Zentrum haben wir jetzt dargestellt und durch Elementaranalyse, IR-Spektrum sowie vollständige Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

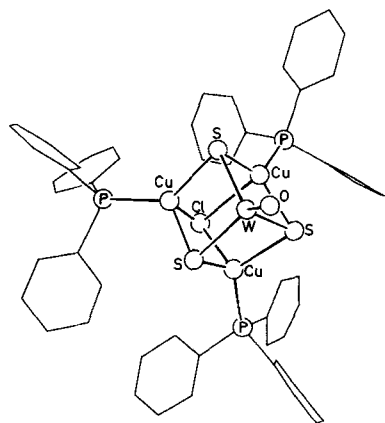


Abb. 1. Molekülstruktur von (1) im kristallinen Zustand.

Die Struktur von (1) wurde aus Einkristall-Diffraktometerdaten bestimmt (Syntex P2₁, MoK_α-Strahlung, 5349 unabhängige Reflexe, R=0.088). Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch (Raumgruppe P2₁2₁2₁; a=12.825(2), b=17.529(4), c=22.711(4) Å, V=5105.5 Å³; ρ_{ber}=1.70 g cm⁻³; Z=4). Die zentrale Einheit entspricht einem stark verzerrten Würfel (mittlere W-S-, Cu-S-, Cu-Cl-Abstände 2.241, 2.315 bzw. 2.610 Å). W und Cu sind tetraedrisch bzw. verzerrt-tetraedrisch koordiniert (mit O bzw. PPh₃ als terminalen Liganden bei W-O- und mittleren Cu-P-Abständen von 1.752(14) bzw. 2.202 Å). Die Metallatome bilden einen verzerrt-tetraedrischen Cu₃W⁺-Cluster^[4]. Für homonucleare Vierkern-Cluster mit Cubanstruktur ist auf die Bedeutung von Metall-Metall-Wechselwirkung hingewiesen worden^[5]. Das IR-Spektrum (Festkörper, Nujol) zeigt ebenfalls drei Brücken-W-S-Bindungen und eine terminale W-O-Bindung an [ν(WO)=929, ν(WS)=436/432 cm⁻¹, vgl. ^[6]].

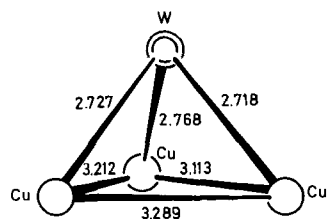


Abb. 2. Zentrale Cu₃W-Einheit in (1).

(1) konnte durch die erste gezielte Synthese einer Cuban-Einheit unter Vorgabe eines Käfigteiles erhalten werden: Die Entstehung einer Verbindung mit einer cubanartigen Struktur war durch Verwendung des „Synthons“ OWS₃²⁻ (bevorzugte Bildung von Cu-S- gegenüber Cu-O-Bindungen, bevorzugte Dreibindigkeit von S^[1]) zu erwarten.

Arbeitsvorschrift

Lösungen von 0.17 g CuCl₂·2H₂O in 5 ml H₂O und 0.4 g (C₆H₅)₃P in 25 ml CH₂Cl₂ werden unter starkem Rühren ge-

mischt, dazu gibt man eine frisch bereitete Lösung von 0.35 g Cs₂WOS₃ in 100 ml H₂O. Nach kurzem Ausschütteln wird die organische Phase abgetrennt und mit einem Gemisch aus n-Pentan (50 ml) und Aceton (10 ml) überschichtet. Nach ca. 3–4 d scheiden sich orangefarbene Kristalle von (1) ab (Ausbeute 0.05 g).

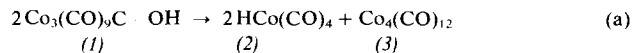
Eingegangen am 21. Dezember 1978.
in geänderter Fassung am 20. April 1979 [Z 268]

- [1] H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 87, 363 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 322 (1975).
- [2] Vgl. zur Synthese von biochemisch interessanten Eisen-Schwefel-Molybdän-Käfigsystemen: T. E. Wolff, J. M. Berg, C. Warrick, K. O. Hodgson, R. H. Holm, R. B. Frankel, J. Am. Chem. Soc. 100, 4630 (1978); G. Christou, C. D. Garner, F. E. Mabbs, T. J. King, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 740.
- [3] D. M. L. Goodgame, G. A. Leach, A. C. Skapski, K. A. Woode, Inorg. Chim. Acta 31, L375 (1978); E. H. Griffith, S. W. Hunt, E. L. Amma, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 432; D. Coucouvanis, D. Swenson, N. C. Baenziger, R. Pedelty, M. L. Caffery, J. Am. Chem. Soc. 99, 8097 (1977); zit. Lit.
- [4] Zum Problem der Metall-Metall-Bindungen von Cu^I mit geschlossener Valenzschale vgl. P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, Inorg. Chem. 17, 2187 (1978).
- [5] B. A. Averill, T. Herskovitz, R. H. Holm, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 95, 3523 (1973).
- [6] K. H. Schmidt, A. Müller, Coord. Chem. Rev. 14, 115 (1974).

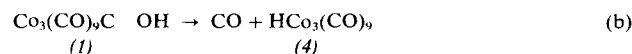
Redox-Additions/Eliminierungs-Reaktionen von Cluster-gebundenen Liganden: Oxidative Eliminierung von CO aus Co₃(CO)₉C—OH und reduktive Addition von Acetylen an Co₃(CO)₉H^[**]

Von Giuseppe Fachinetti, Sergio Pucci, Pier Francesco Zanazzi und Uncharee Methong^[*]

Kürzlich gelang die Synthese von Co₃(CO)₉C—OH (1) und seine quantitative Umwandlung bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß zu HCo(CO)₄ (2) und Co₄(CO)₁₂ (3) [Gl. (a)]^[1].



Während dieser Reaktion, bei der eine >C—OH-Gruppe zu koordiniertem CO oxidiert wird, tritt intermediär eine IR-aktive Spezies auf (ν_{CO}=1879 cm⁻¹). Wir konnten jetzt diese Spezies isolieren und als den Hydridcluster (4) identifizieren [Gl. (b)]. Derartige Reaktionen interessieren speziell im Hinblick auf Redoxprozesse unter Beteiligung von Kohlenmonoxid^[2].



(4) bildet schwarz-grüne, thermisch labile (30 °C) Kristalle, die sich in Lösung in Co₄(CO)₁₂ (3) umwandeln (IR-Nachweis), aber bei 0 °C unter Argon aufbewahrt werden können. Das IR-Spektrum im CO-Streckschwingungsbereich (n-Hexan, 2054, 2037, 1879 cm⁻¹, vergleichbar intensiv) ist mit einer hochsymmetrischen Struktur in Einklang, die terminales

[*] Dr. G. Fachinetti [¹]
Università di Pisa, Istituto Chimica Generale
Via Risorgimento 35, I-56100 Pisa (Italien)

Dr. S. Pucci
Centro di Studio del C.N.R. per le Macromolecole Stereordinate ed Otticamente Attive
Via Risorgimento 35, I-56100 Pisa (Italien)

Prof. Dr. F. P. Zanazzi, Dr. U. Methong
Università di Perugia, Istituto di Mineralogia
Piazza Università, I-06100 Perugia (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom C. N. R. (Roma) unterstützt. Prof. F. Calderazzo danken wir für Diskussionsbeiträge.

[¹] Korrespondenzautor.