

Reduktion zu (+)- und (-)-norphos: 9 g (-)-norphosO werden in einem Autoklaven mit 15 g  $\text{HSiCl}_3$  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;  $[\alpha]_{578}^{20} = -43.5^\circ$  ( $c=1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ),  $\text{Fp} = 129\text{--}130^\circ\text{C}$ . (+)-norphos:  $[\alpha]_{578}^{20} = +45^\circ$ ,  $\text{Fp} = 129\text{--}130^\circ\text{C}$ .

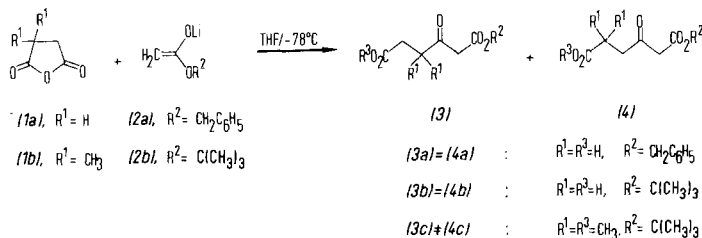
Eingegangen am 22. März 1979 [Z 261]

- [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. Mislav, J. Am. Chem. Soc. 91, 7013 (1969).
- [8] R. Glaser, M. Twaik, S. Geresh, J. Blumenfeld, Tetrahedron Lett. 1977, 4365.

## Reaktion von $\alpha$ -Lithioessigsäureestern mit Bernstein-säureanhydriden

Von Franz-Peter Montforts und Silvio Ofner<sup>[\*]</sup>

$\beta$ -Keto adipinsäureester sind als Zwischenprodukte für Naturstoffsynthesen in vielstufigen Reaktionsfolgen mit aufwendigen Reinigungsoperationen über Malonester- und Acetessigester-Synthesen<sup>[1]</sup> in relativ niedriger Gesamtausbeute dargestellt worden. Wir fanden, daß sich Bernsteinsäureanhydride (1) in einem Reaktionsschritt mit den  $\alpha$ -Lithioessigsäureestern (2) zu entsprechenden, gut kristallisierenden  $\beta$ -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  $\text{N}_2$ /min) und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie (270 MHz/ $\text{CDCl}_3$ /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<sup>[2]</sup> und läßt sich durch das Prinzip von Bürgi und Dunitz<sup>[3]</sup> 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).

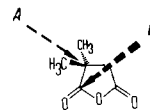


Abb. 1. Mögliche Reaktionswege für den Angriff eines Nucleophils auf die Carbonylgruppen des geminal dimethylierten Bernsteinsäureanhydrids (1b).

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  $\alpha$ -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  $\beta$ -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 Bögge<sup>[\*]</sup>

Bei der aktuellen Erforschung mehrkerniger Übergangsmetall-Schwefel-Komplexe kommt Syntheseprozessen zur Verknüpfung verschiedener Metalle über Schwefel zu Clusterstrukturen eine besondere Bedeutung zu<sup>[1,2]</sup>. Wir versuchen, derartige Verbindungen mit Thiometallaten wie  $\text{MoS}_4^{2-}$  und  $\text{WS}_4^{2-}$  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