

Die Z-stereoselektive Wittig-Reaktion von (4) mit dem Formylester (6) führt zu den Hexadecadienestern (8), bei deren Reduktion mit LiAlH₄ die 14-Methylbombykole (10) entstehen. Oxidation von (10) ergibt die 14-Methylbombykale (11).

Wir haben die elektrophysiologische Aktivität beider Enantiomere sowie des Racemates von (9) im Elektroantennogrammtest (EAG)^[5] an *Ostrinia nubilalis* und *Argyrotaenia velutinana* gemessen. Beide Spezies benutzen als Hauptpheromonkomponente (Z)-11-Tetradecenylacetat (12)^[6], das heißt (9) ist ein 13-Ethyl-Derivat des arteigenen Pheromons. (10) und (11) wurden an *Bombyx mori* getestet, das die Pheromone Bombykol (13)^[7] und Bombykal (14)^[8] enthält (Tabelle 2).

Tabelle 2. Relative EAG-Aktivitäten [1b] der Verbindungen (9)–(15). Wirksamkeit des arteigenen Pheromons ± 100 .

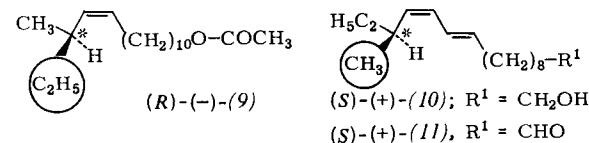
Verb.	<i>O. nubilalis</i>	<i>A. velutinana</i>	Verb.	<i>Bombyx mori</i>
(12)	100	100	(13)	100
(R)-(-)-(9)	10	10	(S)-(+)-(10)	10
(R,S)-(9)	1	1	(R,S)-(10)	3–10
(S)-(+)-(9)	0.1	0.1	(R)-(-)-(10)	3
(S)-(-)-(15)	0.3	0.1	(14)	100
(R,S)-(15)	0.03	0.03	(S)-(+)-(11)	10
(R)-(+)-(15)	0.01	0.01	(R,S)-(11)	3–10
			(R)-(-)-(11)	3

Wir haben in unsere Messungen auch die von Chapman et al. synthetisierten Enantiomere sowie das Racemat von (15) einbezogen. Im Gegensatz zu (9) kann sich in (15) die Konformation im A-Teil des Moleküls nicht frei einstellen, da sie durch den Ring festgelegt ist. Das Chiralitätszentrum befindet sich bei (15) im B-Teil.

Die relativen EAG-Aktivitäten in Tabelle 2 zeigen, daß die Rezeptoren zwischen den Enantiomeren in allen Fällen zu unterscheiden vermögen. Bei *Ostrinia* und *Argyrotaenia*, die das gleiche Pheromonmolekül benutzen, jedoch zu verschiedenen Schmetterlingsfamilien gehören, ist (R)-(9) hundertmal wirksamer als das (S)-Enantiomer. Auch die Enantiomere von (15) werden von beiden Tierarten unterschieden (Faktor 10–30). Die Wirksamkeit des Racemats liegt bei der angewendeten statistischen Methode der Aktivitätsbestimmung in allen Fällen zwischen der der Enantiomere. Im Verhaltenstest wirkte das Racemat von (15) bei *Argyrotaenia velutinana* besser als die Antipoden^[9], im EAG-Test dagegen nicht.

Tabelle 2 zeigt weiterhin, daß sich bei beiden Falterspezies die Aktivitäten des beweglichen (R)-(9) und des starren (S)-(15) um das 30- bzw. 100fache unterscheiden. Gegenüber dem arteigenen Pheromon (12) fällt die Wirkung von (R)-(9) nur um das 10fache, von (S)-(15) dagegen um das 300- bzw. 1000fache ab.

Auch *Bombyx mori* differenziert sowohl bei (10) als auch bei (11) zwischen (R)- und (S)-Form. In beiden Fällen ist das (S)-Enantiomer jedoch nur dreimal wirksamer als die (R)-Form, dazwischen liegt das Racemat.



Alle diese Ergebnisse stützen die oben angeführten Vorstellungen über die Dynamik der Wechselwirkung zwischen Pheromonmolekül und chiraler Rezeptorregion. Bemerkens-

wert erscheint uns der Befund, daß die Positionen der strukturfremden Seitenkette (umrandet) am asymmetrischen C-Atom in den jeweils bevorzugten Enantiomeren übereinstimmt. Dies gilt für alle bisher untersuchten, zu verschiedenen Familien gehörenden Tierarten.

Eingegangen am 2. Januar 1980 [Z 477]

- [1] a) O. Vostrowsky, H. J. Bestmann, E. Priesner, *Nachr. Chem. Tech.* 21, 501 (1973); b) E. Priesner, M. Jacobson, H. J. Bestmann, *Z. Naturforsch. C* 30, 283 (1975); c) E. Priesner, H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, P. Rösel, *ibid.* 32, 979 (1977); H. J. Bestmann, Z. *Angew. Entomol.* 82, 110 (1976).
- [2] H. J. Bestmann, P. Rösel, O. Vostrowsky, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1979, 1189; H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, *Seifen – Öle – Fette – Wachse* 105, 443 (1979).
- [3] Vgl. dazu die allgemeinen Vorstellungen von A. S. V. Burgen, G. C. K. Roberts, J. Feeney, *Nature* 253, 753 (1975).
- [4] H. J. Bestmann, W. Stransky, O. Vostrowsky, *Chem. Ber.* 109, 1964 (1976).
- [5] D. Schneider, Z. Vgl. *Physiol.* 40, 9 (1957).
- [6] J. A. Klun, T. A. Brindley, *J. Econ. Entomol.* 63, 779 (1970); W. L. Roelofs, A. Hill, R. Cardé, *J. Chem. Ecol.* 1, 83 (1975).
- [7] A. Butenandt, R. Beckmann, D. Stamm, E. Hecker, *Z. Naturforsch. B* 14, 283 (1959).
- [8] G. Kasang, K. E. Kaißling, O. Vostrowsky, H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 90, 74 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 60 (1978).
- [9] O. L. Chapman, K. C. Maites, R. S. Sheridan, J. A. Klun, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 4878 (1978).

Einlagerungskomplexe von Metallocenen in Eisenoxidchlorid^[**]

Von Hartwig Schäfer-Stahl und Raimund Abele^[*]

Eisenoxidchlorid (FeOCl) kann Gastatome oder -moleküle in die nur durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehaltenen Bereiche seiner Schichtebenen einlagern. Amine^[1], aromatische Heterocyclen^[2] und Alkalimetalle^[3] können die Fe³⁺-Zentren dabei teilweise reduzieren. Diese Einlagerungsverbindungen interessieren aufgrund ihrer Halbleiter- und Supraleitungseigenschaften sowie ihres katalytischen Verhaltens.

Wir stellten Einlagerungskomplexe aus FeOCl und Metallocenen her, um Aufschluß über mögliche Redox-Wechselwirkungen zu gewinnen.

Als Wirtskomponente verwendeten wir violettrote FeOCl-Kristalle (Siebfraktion zwischen 0.025 und 0.1 mm), die durch Temperiern bei 350–300 °C aus Fe₂O₃ und FeCl₃ erhalten wurden. Die Einlagerung der Metallocene gelingt zwischen 20 und 110 °C in Glyme unter N₂, bei (C₅H₅)₂Fe und (C₅H₅)₂Co auch direkt aus der Gasphase. Die Reaktion wurde abgebrochen, wenn die ursprünglichen FeOCl-Reflexe im Debyeogramm verschwunden waren. Bei höheren Temperaturen entstehen andere Phasen; mit den Metallocenen der Erdalkalimetalle sowie mit (C₅H₅)₂Mn und (C₅H₅)₂V reagiert FeOCl bereits unterhalb Raumtemperatur partiell zu (C₅H₅)₂Fe sowie zu lösungsmittelhaltigen Intercalationsverbindungen^[4].

Der Wirtskristall lagert ein Gastmolekül pro fünf bis sieben Formeleinheiten FeOCl ein, d. h. (bei zwei FeOCl pro Elementarzelle) ein Gastmolekül auf etwa drei Elementarzellen. Die Verlängerung des *b*-Achsenabschnitts (791.7 pm in FeOCl^[5]) betrug in allen Fällen etwa 518 pm. Das ist etwas weniger als der doppelte van-der-Waals-Radius der Metallocene, für den in Richtung der fünfzähligen Achse 680 pm,

[*] Dr. H. Schäfer-Stahl, Dipl.-Chem. R. Abele
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Dipl.-Chem. A. Möller für orientierende Leitfähigkeitsmessungen.

senkrecht dazu 560 pm angegeben werden^[6]. Am Beispiel der Einlagerung von $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]_2\text{Fe}$ in FeOCl konnte nachgewiesen werden^[7], daß die Ebenen der eingelagerten Ringe parallel zur b -Achse sind und etwas in die Wirtgitterebenen eindringen^[8], wobei alle Zwischenschichten besetzt werden. Abbildung 1 zeigt schematisch die Einlagerung der Metallocene in FeOCl . Ähnliche Verhältnisse sind bereits bei Einlagerungsverbindungen von Metallocenen in Dichalkogenide angenommen worden^[6].

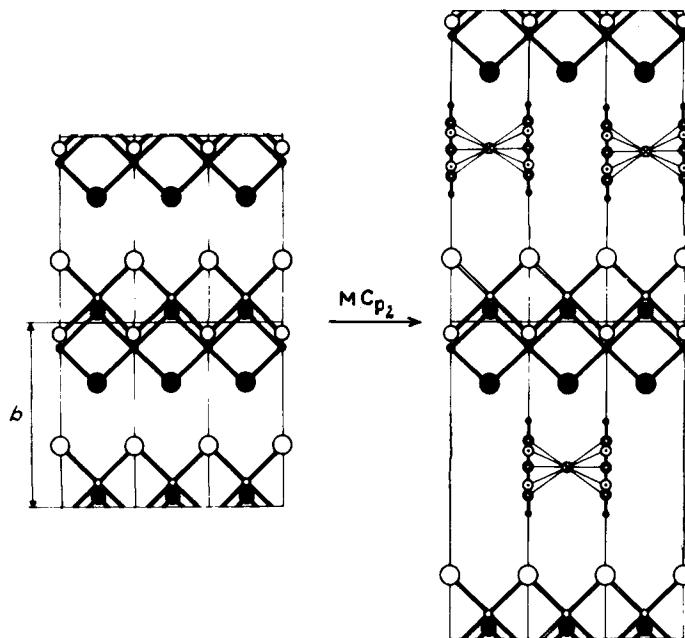


Abb. 1. Einlagerung von Metallocenen in FeOCl , schematisch. • Fe^{3+} , $z=1/2$; ● O^{2-} , $z=1/2$; ● Cl^- , $z=1/2$; ○ Fe^{3+} , $z=0$; ○ O^{2-} , $z=0$; ○ Cl^- , $z=0$; ⊗ M^{2+} , ○ C, • H.

Die Mößbauer-Spektren der Einlagerungskomplexe zeigen ein Dublett. Die Quadrupolaufspaltung ist etwas kleiner als bei FeOCl (Tabelle 1). Aus der fast unveränderten chemischen Verschiebung muß geschlossen werden, daß der high-spin- Fe^{3+} -Zustand des Wirtgitters bei der Einlagerung erhalten bleibt, d. h. daß keine Reduktion zu Fe^{2+} eintritt.

Tabelle 1. Herstellung und Charakterisierung der FeOCl -Einlagerungskomplexe.

Reaktionsbedingungen t [d]/ T [$^\circ\text{C}$]/Solvans	b [pm]	Mößbauer-Kenngrößen δ_{Fe} ΔE^Q [mm/s]
$\text{NiCp}_2 \cdot 6.6 \text{FeOCl}$	8/20/Glyme	1310 0.49 0.69
$\text{CoCp}_2 \cdot 5.5 \text{FeOCl}$	8/20/Glyme	1310 0.5 0.67
$\text{FeCp}_2 \cdot 6.3 \text{FeOCl}$	8/20/Glyme	1310 0.485 0.64
$\text{FeCp}_2 \cdot 7.5 \text{FeOCl}$	5/110/(Vakuum)	1310 0.49 0.66
$\text{FeCp}_2 \cdot 6.4 \text{FeOCl}$	5/80/Glyme	1310 0.49 0.68
$\text{CrCp}_2 \cdot 7.1 \text{FeOCl}$	8/20/Glyme	1310 0.49 0.69
FeOCl	30/350–300/(Vakuum)	792 0.41 0.92

Interessanterweise sind die typischen Mößbauer-Absorptionen (Quadrupolaufspaltung $\Delta E^Q = 2.37$ mm/s) von Ferrocen in $\text{FeCp}_2 \cdot 6 \text{FeOCl}$ vollständig verschwunden. Die Umwandlung von Ferrocen in das Ferrocen-Kation wird dadurch belegt, daß die im Raumtemperatur-Spektrum verdeckte Mößbauer-Absorptionsbande des Gastmoleküls bei 4 K (neben dem 6-Linien-System der vollständig magnetisch geordneten Eisenzentren des Wirtgitters) als Singulett mit

der chemischen Verschiebung $\delta = 0.49$ mm/s auftritt. Dies entspricht dem Singulett von $\text{FeCp}_2^+ \text{Cl}^-$ ^[9].

Die Beobachtung, daß Ferrocen bei der Einlagerung zum FeCp_2^+ -Ion oxidiert wird, das Wirtgitter jedoch unverändert bleibt und nur high-spin- Fe^{3+} -Zentren erkennen läßt, zwingt zu dem Schluß, daß die Einlagerungsverbindung „freie“ Elektronen enthält; wir schlagen die Formulierung $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+ \cdot [\text{FeOCl}] \cdot \text{e}$ vor. In Einklang damit ist die Leitfähigkeit der Kristalle etwa 10⁴mal größer als von FeOCl . Ein Pulverpreßling erreicht bei Raumtemperatur mit $10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ den Leitfähigkeitsbereich von typischen Halbleitermaterialien (z. B. dotiertem Germanium)^[10].

Eingegangen am 15. Februar 1979,
ergänzt am 7. September 1979 [Z 478]

- [1] P. Hagenmuller, J. Rouxel, J. Portier, C. R. Acad. Sci. 254, 2000 (1962); P. Hagenmuller, J. Portier et al., Z. Anorg. Allg. Chem. 355, 209 (1967).
- [2] F. Kanamaru, M. Shimada, M. Koizumi, J. Solid State Chem. 7, 297 (1973); Inorg. Chem. 15, 2195 (1976).
- [3] P. Palvadeau, L. Coic, J. Rouxel, J. Portier, Mater. Res. Bull. 13, 221 (1978); A. Weiss, E. Sick, Z. Naturforsch. B 33, 1087 (1978).
- [4] H. Schäfer-Stahl, R. Abele, Z. Anorg. Allg. Chem. 1980, im Druck; Mater. Res. Bull., im Druck.
- [5] M. D. Lind, Acta Crystallogr. B 26, 1058 (1970).
- [6] M. B. Dines, Science 188, 1210 (1975). 560 pm für den doppelten van-der-Waals-Radius des Ringes erscheinen etwas klein. Aus dem C–C- und C–H-Abstand sowie dem van-der-Waals-Radius der Wasserstoffatome (143, 109 bzw. 101 pm) ergeben sich 664 pm.
- [7] H. Stahl, Inorg. Nucl. Chem. Lett., im Druck.
- [8] In Einklang mit dieser Vorstellung nimmt bei der Einlagerung der Metallocene die Intensität der IR-Banden ab; zugleich wird die längstwellige γ -CH-Bande nach kurzen Wellen verschoben (ca. 20 cm^{-1} bezogen auf Metallocen-Kationen, ca. 30–70 cm^{-1} bezogen auf Metallocene); H. P. Fritz, R. Schneider, Chem. Ber. 93, 1171 (1960).
- [9] E. A. Koerner von Gustorf, F. W. Grevels, I. Fischler: The Organic Chemistry of Iron. Vol. 1. Academic Press, New York 1978, S. 197; H. Schäfer-Stahl, noch unveröffentlicht.
- [10] Anmerkung bei der Korrektur: T. R. Halbert, J. Scanlon, Mater. Res. Bull. 14, 415 (1979); T. R. Halbert, D. C. Johnston, L. E. McCandlish, A. T. Thompson, J. C. Scanlon, J. C. Dumescic, Physica 99 B, 128 (1980), haben zwischenzeitlich über die Einlagerung von CoCp_2 und FeCp_2 in FeOCl aus Toluol bei 80–100 °C berichtet. Die erhaltenen Interkalate zeigten jedoch keine erhöhte Leitfähigkeit. Es handelt sich hier auch nach den sonstigen physikalischen Daten zu urteilen offenbar um andere Phasen als wir sie bei Raumtemperatur erhalten haben.

Katalyse der Hydroformylierung durch $\text{Co}_4(\text{CO})_{8-x}(\mu_2\text{-CO})(\text{PPh}_3)_x(\mu_4\text{-PPh})_2$, $x=0$ oder 2: Cluster als Katalysatoren^[**]

Von Charles U. Pittman, Jr., Gary M. Wilemon, W. Dean Wilson und Robert C. Ryan^[*]

Lösliche Verbindungen mit Übergangsmetallclustern interessieren u. a. als Homogenkatalysatoren sowie als Modelle für die Katalyse an Metallocerflächen^[1–3]. Ein Schlüsselproblem ist dabei die Neigung der Cluster, unter den Reaktionsbedingungen in einkernige Gruppen zu zerfallen^[2,4]. Für die Annahme, daß tatsächlich ein Cluster als Katalysator wirkt, gab es bisher keinen schlüssigen Beweis. Um nichtfragmentierende Cluster aufzubauen, haben wir schon früher Elemente der ersten Übergangsperiode verwendet, die sowohl Metall-Metall-Bindungen als auch stabile, nicht fluktuierende Brückenliganden enthalten^[1,2,5]. Wir berichten nun über die Hydroformylierung von 1- und 2-Penten in Gegen-

[*] Prof. Dr. C. U. Pittman, Jr., G. M. Wilemon, W. D. Wilson, Dr. R. C. Ryan
Department of Chemistry, University of Alabama
University, Alabama 35486 (USA)

[**] Metallocer-Katalyse. 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE77-06810) unterstützt. – 3. Mitteilung: [1].