

cyclohexylverbindung  $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{S})-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}$  (Typ 4) erhalten;  $K_p = 105-108^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$ ,  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = +97$ .

**7a:** Zu einer Lösung von 3.5 g (10 mmol) **5a** ( $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{tBuCH}_2\text{O}$ ) in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden bei  $-10^\circ\text{C}$  unter Rühren 1.3 g (12 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  gegeben, und es wurde 20 min bei  $-5^\circ\text{C}$  gerührt. Nach dem Abziehen des Solvens und des Trimethylsilyl ethers bei  $0^\circ\text{C}$  unter vermindertem Druck wurden 3.0 g **7a** erhalten;  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = +79.5$ . **7a** reagierte mit Piperidin in 86% Ausbeute zum Piperidid ( $\text{Fp} = 67^\circ\text{C}$ ).

Eingegangen am 8. Juli 1980,  
auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 988]

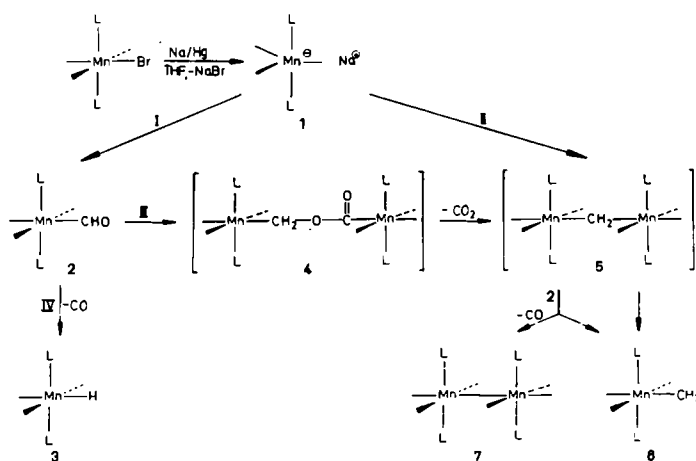
[1] Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren (Standard: ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) charakterisiert. -  $^{31}\text{P-NMR}$ : **3a**,  $\delta = +74.7$ ; **3b**,  $\delta = +70.7$ ; **3c**,  $\delta = +79.9$ ; **3d**,  $\delta = +69.8$ ; **3e**,  $\delta = +110.7$ .

[2] a) L. Almasi, A. Hantz, *Chem. Ber.* 97 (1964) 661; L. Almasi, L. Paskucz, *ibid.* 98 (1965) 3546; b) L. Almasi, A. Hantz, *Monatsh. Chem.* 99 (1968) 1045, zit. Lit.; c) A. Łopusiński, J. Michalski, W. J. Stec, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 1977, 924.

## Vom Formyl- zum Methylkomplex

Von Heinz Berke\* und Gertrud Weiler

Neutrale Formylkomplexe werden bei Kohlenmonoxid-Hydrierungsprozessen in homogener Phase als Zwischenstufen angenommen<sup>[1]</sup>. Ihre thermodynamische Instabilität in bezug auf die Produkte Metallhydridkomplex und Kohlenmonoxid verhinderte jedoch bisher mit wenigen Ausnahmen<sup>[5,6]</sup> die Isolierung oder die Untersuchung von Folgereaktionen. Nach theoretischen Überlegungen sollte nun eine Formyleinheit in pseudooktaedrischer Umgebung durch meridional angeordnete Phosphitliganden zusätzlich stabilisiert werden.



I:  $-30^\circ\text{C}$ ,  $\text{HCOOC}(\text{O})\text{CH}_3$ ; II: RT,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  oder  $\text{CH}_2(\text{OTos})_2$ ; III:  $0^\circ\text{C}$ , Spuren  $\text{H}_2\text{O}$ ; IV: RT.  $\text{L} = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ; CO-Gruppen nicht eingezeichnet; alle Reaktionen in Tetrahydrofuran (THF).

Setzt man das Tricarbonylbis(trimethylphosphit)manganat(I-)-Ion **1** (aus dem Bromotricarbonylkomplex<sup>[11]</sup> erhalten) mit dem gemischten Anhydrid aus Ameisen- und Essigsäure bei  $-30^\circ\text{C}$  um, so entsteht die erwartete Formylmangan(I)-Verbindung **2**. Das Produkt wurde anhand

[\*] Dr. H. Berke, G. Weiler  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

der charakteristischen Formylresonanz  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert [(in  $[\text{D}_6]\text{THF}$ , rel. TMS,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 14.04$ ]. Oberhalb  $0^\circ\text{C}$  zerfällt **2** unter Decarbonylierung zum Hydridokomplex **3**<sup>[12]</sup>.

In Gegenwart von katalytischen Mengen Wasser entstehen aus **2** die Komplexe **6**<sup>[13]</sup> [ $\text{Fp} = 62^\circ\text{C}$ ; IR (*n*-Hexan): 2020, 1940, 1905  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , rel. TMS,  $35^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 3.73$  (t,  $J = 6\text{ Hz}$ ),  $-0.3$  (t,  $J = 8\text{ Hz}$ )] und **7** [ $\text{Fp} = 78^\circ\text{C}$ ; IR (*n*-Hexan): 2055, 1973, 1953, 1942, 1927, 1906  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , rel. TMS,  $35^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 3.87$  (t,  $J = 6\text{ Hz}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (Toluol, rel.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 169.4$ ].

Die Reaktion zu **6** und **7** verläuft vermutlich über eine Claisen-Tischtschenko-ähnliche Disproportionierung<sup>[5,6]</sup> zum  $\mu$ -Methylenoxycarbonylkomplex **4**, der unter Decarboxylierung ( $\text{CO}_2$  wurde IR-spektroskopisch identifiziert) zur  $\mu$ -Methylenverbindung **5** [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CS}_2$ , rel. TMS):  $\delta = 1.76$  (q,  $\text{CH}_2$ )] zerfällt. Wir erklären die Bildung von **7** neben **6** durch Hydridübertragung zwischen **2** und **5**. Daneben könnte **7** auch durch Zersetzung von **5** entstehen.

Die ebenfalls mögliche Erzeugung von **5** aus **1** und  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  oder  $\text{CH}_2(\text{OTosyl})_2$  und die Bildung von **6** aus **1** (in Abwesenheit von **2**) lassen darauf schließen, daß **5** auch spontan unter Wasserstoffdisproportionierung reagiert. Produkte mit carbidischem Brückenliganden konnten jedoch nicht nachgewiesen werden.

Eingegangen am 18. August 1980,  
ergänzt am 1. Dezember 1981 [Z 986]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 214-223

[1] E. L. Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.* 79 (1979) 479; R. Eisenberg, D. E. Hendriksen, *Adv. Catal.* 28 (1979) 79; C. Masters, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 61.

[5] C. P. Casey, M. A. Andrews, D. R. McAlister, J. E. Rinz, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1927.

[6] W. Tam, W. K. Wong, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1589.

[11] W. Hieber, M. Höfler, J. Muschi, *Chem. Ber.* 98 (1965) 311.

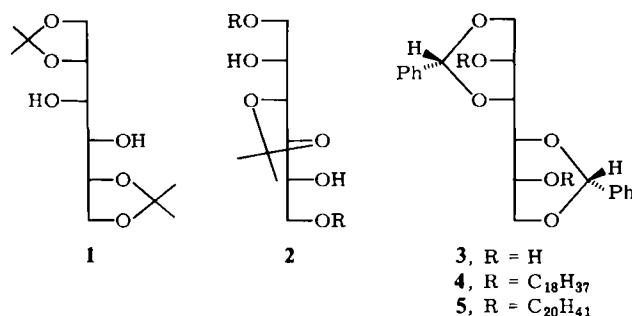
[12] R. H. Reimann, E. Singleton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2109.

[13] P. K. Maples, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6645.

## Optisch aktive Glycerin-Derivate aus 1,3(R):4,6(R)-Di-O-benzyliden-D-mannit - Erste Strukturanaloga von Moenomycin A\*\*

Von Thomas Schubert und Peter Welzel\*

Kürzlich wiesen Morpain und Tisserand darauf hin<sup>[5]</sup>, daß optisch aktive Glyceride aus D-Mannit-Verbindungen vom Typ **2** in weniger Schritten zugänglich sind als aus dem „klassischen“ Edukt **1**<sup>[1]</sup>.



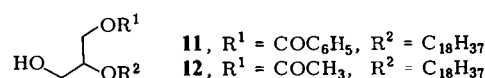
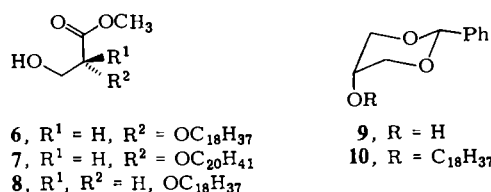
**3**,  $\text{R} = \text{H}$   
**4**,  $\text{R} = \text{C}_{18}\text{H}_{37}$   
**5**,  $\text{R} = \text{C}_{20}\text{H}_{41}$

[\*] Prof. Dr. P. Welzel, Dr. Th. Schubert  
Abteilung für Chemie der Universität  
Postfach 102148, D-4630 Bochum

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG unterstützt.

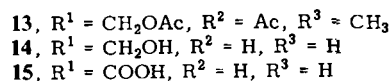
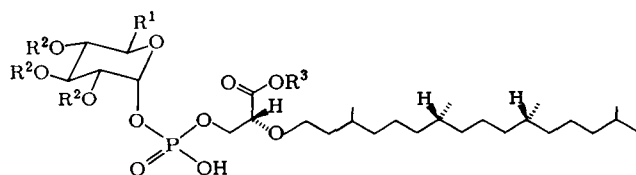
Ein noch besseres Ausgangsmaterial ist die Di-*O*-benzyliden-Verbindung **3**, aus der bestimmte Typen optisch aktiver Glycerin-Derivate mit einem Minimum an Schutzgruppenchemie herstellbar sind; wir synthetisierten daraus **6** und **7** sowie **15**, ein Strukturanalogon des Antibiotikums Moenomycin A<sup>[6]</sup>.

Alkylierung von **3**<sup>[8]</sup> mit 1-Bromooctadecan oder mit 2,3-Dihydrophytylbromid in Dimethylformamid ergab **4** (81%) bzw. **5** (70%). Durch hydrolytische Abspaltung der Benzyliden-Schutzgruppen, Diolsplaltung mit Natriummetaperiodat, Oxidation des Aldehyds mit Silber(II)-oxid und Veresterung der gebildeten Säure wurden die *R*-konfigurierten Glycerinsäure-Derivate **6** (36%) bzw. **7** (56%) erhalten.



Der racemische Ester **8** wurde aus *cis*-5-Hydroxy-2-phenyl-1,3-dioxan **9** synthetisiert. Die *O*-Alkylierung mit 1-Chlorooctadecan (Phasentransfer-Katalyse) ergab **10** (67%). Deslongchamps-Öffnung<sup>[14]</sup> von **10** zum Hydroxybenzoat **11**, Jones-Oxidation und Veresterung der Säure lieferte den racemischen Ester **8** (51%, bezogen auf **10**). **8** ist aus **10** auch durch hydrolytische Abspaltung der Benzyliden-Gruppe, Monoacetylierung zu **12**, Jones-Oxidation und Veresterung in einer Gesamtausbeute von 61% zugänglich.

In Gegenwart des optisch aktiven Verschiebungsreagens Eu(tfc)<sub>3</sub> treten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **8** zwei OCH<sub>3</sub>-Signale (Verhältnis 1 : 1) auf, im unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Spektrum von **6** dagegen nur eines: Innerhalb der NMR-Nachweisgrenze entsteht **6** somit bei der Synthese optisch rein.



Zur Herstellung von **15** wurde **7** nach der Phosphorsäurediester-Methode unter Verwendung von 2,4,6-Triisopropylbenzolsulfonsäurechlorid mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-1-phosphat zum Diester **13** umgesetzt. Abspaltung der Schutzgruppen mit Lithiumhydroxid ergab das Dilithium-Salz von **14**, das durch katalytische Oxidation in das Glucuronsäure-Derivat **15** (nach Ionenaustausch) umgewandelt wurde.

Moenomycin A gehört zu den aktivsten Hemmsubstanzen der bakteriellen Zellwand-Biosynthese<sup>[6]</sup>. Da man den Zusammenhang zwischen seiner sehr komplexen Struktur und der biologischen Wirkung nicht kennt, läßt sich dieses Problem mit Modellsubstanzen wie **15**, die nun gut zugänglich sind, bearbeiten.

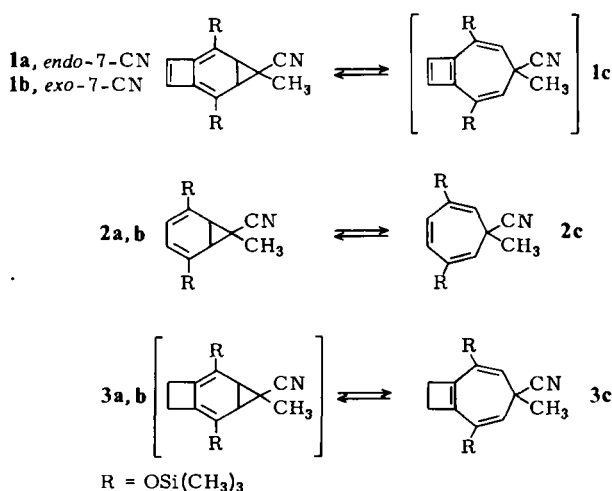
Eingegangen am 6. Juli 1981 [Z 976]  
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
 Angew. Chem. Suppl. 1982, 361–367

- [1] M. E. Jung, T. J. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6304.  
 [5] C. Morpain, M. Tisserand, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1979, 1379.  
 [6] P. Welzel, F.-J. Wittler, D. Müller, W. Riemer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 130; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 121.  
 [8] N. Baggett, P. Stribblehill, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1977, 1123.  
 [14] P. Deslongchamps, C. Moreau, D. Fréhel, R. Chênevert, *Can. J. Chem.* 53 (1975) 1204.

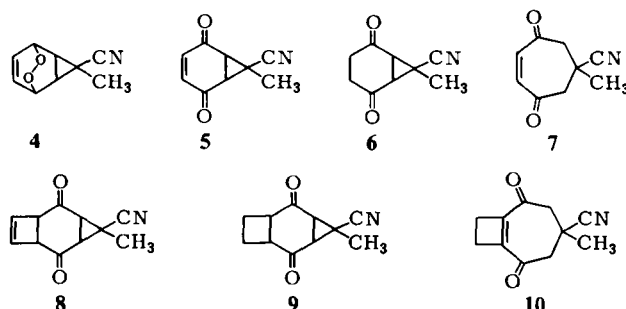
## Der Effekt eines anellierten Cyclobuten- oder Cyclobutadienrings auf das Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewicht\*\*

Von Frank-Gerrit Klärner\*, Eckhart K. G. Schmidt, Mahmoud A. Abdel Rahman

Die Frage nach der Antiaromatizität von 1,3-Cyclobutadien war wiederholt Gegenstand theoretischer und experimenteller Untersuchungen<sup>[1]</sup>. Im valenztautomeren Gleichgewichtssystem **1a**, **b**  $\rightleftharpoons$  **1c** enthält das Cycloheptatrien-Derivat **1c** eine Cyclobutadien-Teilstruktur. Unter der Voraussetzung, daß Cyclobutadien antiaromatisch ist, erwartet man eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der Norcaradiene **1a** und **1b**. Wir berichten über Synthese und Eigenschaften der Systeme **1**, **2** und **3**.



Die Synthesen von **1**, **2** und **3** gehen von 7-Methyl-1,3,5-cycloheptatrien-7-carbonitril aus<sup>[3]</sup>. Addition von <sup>1</sup>O<sub>2</sub> führt zu **4** (Ausb. 96%), aus dem durch Reduktion ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS bzw. Pt/H<sub>2</sub>) und Oxidation (MnO<sub>2</sub> bzw. CrO<sub>3</sub>) **5** (64%) bzw. **6** (54%) hergestellt werden. Photochemische Additionen von Ethin bzw. Ethen an **5** ergeben **8** (97%) bzw. **9** (93%). Durch Umsetzung von **6**, **8** und **9** mit CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>—Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>[5]</sup> erhält man die Enoether **2**, **1** bzw. **3** (80, 75 bzw. 80%).



[\*] Prof. Dr. F.-G. Klärner, Priv.-Doz. Dr. E. K. G. Schmidt, M. A. Abdel Rahman  
 Abteilung für Chemie der Universität  
 Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.