

cyclohexylverbindung (MeO)₂P(S)—C₆H₁₀Br (Typ 4) erhalten; Kp=105–108 °C/0.01 Torr, ³¹P-NMR (C₆H₆): δ = +97.

7a: Zu einer Lösung von 3.5 g (10 mmol) **5a** (R=R'=R''=tBuCH₂O) in 20 mL CH₂Cl₂ wurden bei –10 °C unter Rühren 1.3 g (12 mmol) Me₃SiCl gegeben, und es wurde 20 min bei –5 °C gerührt. Nach dem Abziehen des Solvens und des Trimethylsilylethers bei 0 °C unter vermindertem Druck wurden 3.0 g **7a** erhalten; ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = +79.5. **7a** reagierte mit Piperidin in 86% Ausbeute zum Piperidid (Fp=67 °C).

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

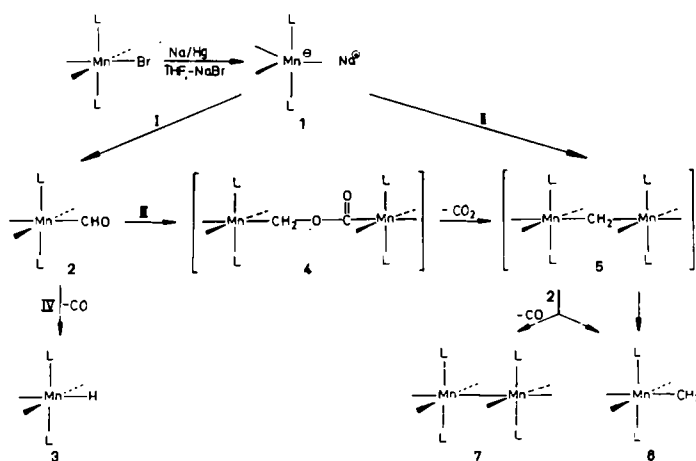
[1] Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und ³¹P-NMR-Spektren (Standard: ext. H₃PO₄) charakterisiert. – ³¹P-NMR: **3a**, δ = +74.7; **3b**, δ = +70.7; **3c**, δ = +79.9; **3d**, δ = +69.8; **3e**, δ = +110.7.

[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^[1]. Ihre thermodynamische Instabilität in bezug auf die Produkte Metallhydridkomplex und Kohlenmonoxid verhinderte jedoch bisher mit wenigen Ausnahmen^[5,6] 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 °C, HCOOC(O)CH₃; II: RT, CH₂Br₂ oder CH₂(OTos)₂; III: 0 °C, Spuren H₂O; IV: RT. L = P(OCH₃)₃; CO-Gruppen nicht eingezeichnet; alle Reaktionen in Tetrahydrofuran (THF).

Setzt man das Tricarbonylbis(trimethylphosphit)manganat(I-)–Ion **1** (aus dem Bromotricarbonylkomplex^[11] erhalten) mit dem gemischten Anhydrid aus Ameisen- und Essigsäure bei –30 °C um, so entsteht die erwartete Formylmangan(I)-Verbindung **2**. Das Produkt wurde anhand

der charakteristischen Formylresonanz ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert [(in [D₆]THF, rel. TMS, –30 °C): δ = 14.04]. Oberhalb 0 °C zerfällt **2** unter Decarbonylierung zum Hydridokomplex **3**^[12].

In Gegenwart von katalytischen Mengen Wasser entstehen aus **2** die Komplexe **6**^[13] [Fp=62 °C; IR (n-Hexan): 2020, 1940, 1905 cm^{–1}; ¹H-NMR ([D₆]Aceton, rel. TMS, 35 °C): δ = 3.73 (t, J = 6 Hz), –0.3 (t, J = 8 Hz)] und **7** [Fp=78 °C; IR (n-Hexan): 2055, 1973, 1953, 1942, 1927, 1906 cm^{–1}; ¹H-NMR (CDCl₃, rel. TMS, 35 °C): δ = 3.87 (t, J = 6 Hz); ³¹P-NMR (Toluol, rel. H₃PO₄, –30 °C): δ = 169.4].

Die Reaktion zu **6** und **7** verläuft vermutlich über eine Claisen-Tischtschenko-ähnliche Disproportionierung^[5,6] zum μ-Methylenoxycarbonylkomplex **4**, der unter Decarboxylierung (CO₂ wurde IR-spektroskopisch identifiziert) zur μ-Methylenverbindung **5** [¹H-NMR (CS₂, rel. TMS): δ = 1.76 (q, CH₂)] 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 CH₂Br₂ oder CH₂(OTos)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.

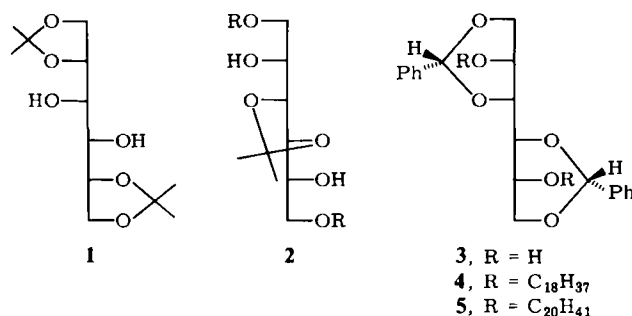
[12] R. H. Reimann, E. Singleton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2109.

[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^[5], daß optisch aktive Glyceride aus D-Mannit-Verbindungen vom Typ **2** in weniger Schritten zugänglich sind als aus dem „klassischen“ Edukt **1**^[1].



3, R = H
4, R = C₁₈H₃₇
5, R = C₂₀H₄₁

[*] 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.

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