

cyclohexylverbindung  $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}$  (Typ 4) erhalten;  $K_p = 105-108^\circ\text{C}/0.01$  Torr,  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = +9.7$ .

**7a:** Zu einer Lösung von 3.5 g (10 mmol) **5a** ( $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{iBuCH}_2\text{O}$ ) 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 verminderter 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 ( $F_p=67^\circ\text{C}$ ).

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

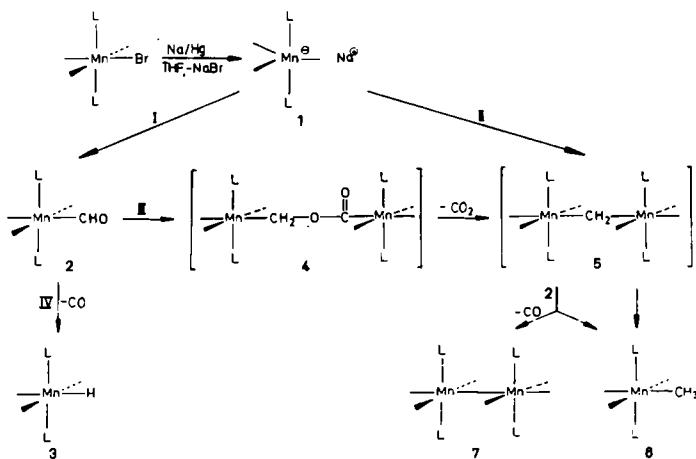
[1] Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren (Standard: ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) charakterisiert. –  $^{31}\text{P-NMR}$ : **3a**,  $\delta = +74.7$ ; **3b**,  $\delta = +70.7$ ; **3c**,  $\delta = +79.9$ ; **3d**,  $\delta = +69.8$ ; **3e**,  $\delta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

[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. Michałski, W. J. Stec, *Justus Liebigs 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:  $-30^\circ\text{C}$ ,  $\text{HCOOC(O)CH}_3$ ; 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)mangan(1-)Ion **1** (aus dem Bromotricarbonylkomplex<sup>[1]</sup> erhalten) mit dem gemischten Anhydrid aus Ameisen- und Essigsäure bei  $-30^\circ\text{C}$  um, so entsteht die erwartete Formylmangan(1)-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> [ $F_p=62^\circ\text{C}$ ; 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,  $J=6$  Hz),  $-0.3$  (t,  $J=8$  Hz)] und **7** [ $F_p=78^\circ\text{C}$ ; 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,  $J=6$  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 Decarbonylierung ( $\text{CO}_2$  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]

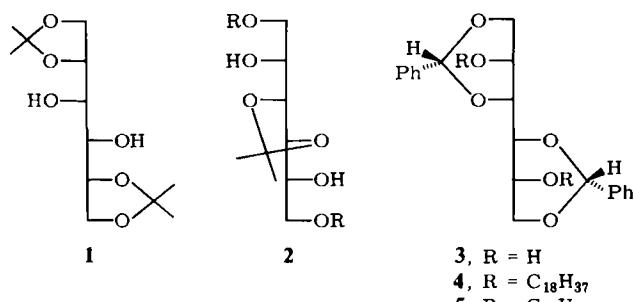
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 214-223

- [1] E. L. Muettteries, 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, R = H  
 4, R =  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$   
 5, 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.