

Tabelle 1. ^{199}Hg -Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 [ms] für 1, 2 und 3 in verschiedenen Magnetfeldern B_0 [T] [a].

B_0	1.88	6.35	9.40
1	460	45.4	21.5
2	310	29.1	18.6
3	1280	136	63.5

[a] Gemessen nach der Inversion-Recovery-Methode [1] mit den Bruker-Spektrometern WP 80, WH 270, WH 400; $\nu_0(^{199}\text{Hg}) = 14.3, 48.2$ bzw. 71.7 MHz; Lösungsmittel $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ (9:1); Konz.: 30 Gew.-%.

Da auch bei anderen Metallkernen R_1^{CSA} von Bedeutung ist^[4], muß bei Hochfeld-NMR-Untersuchungen von Organometall-Verbindungen die Möglichkeit beschleunigter Spin-Gitter-Relaxation beachtet werden, um Fehldeutungen vorzubeugen, insbesondere da stark verbreiterte Restsignale im Rauschpegel verschwinden können.

Eingegangen am 28. Dezember 1981 [Z 58]

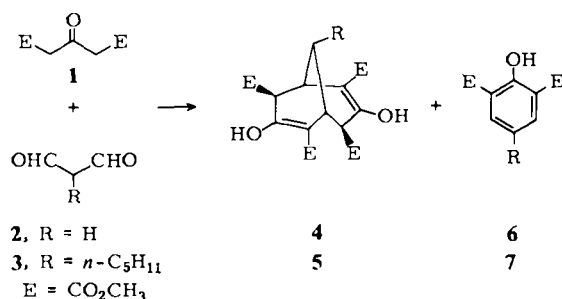
- [1] F. W. Wehrli, T. Wirthlin: *Interpretation of Carbon-13 NMR-Spectra*, Heyden, London 1976.
 [2] D. G. Gillies, L. P. Blaauw, G. R. Hays, R. Huis, A. D. H. Claque, *J. Magn. Reson.* 42 (1981) 420.
 [3] a) Sowohl ^{13}C als auch ^{29}Si relaxieren in kleinen Molekülen erfahrungsgemäß über den feldunabhängigen dipolaren Mechanismus. b) Für 2 ist die Feldstärkenabhängigkeit, offenbar wegen der nicht mehr linearen Struktur, weniger gut erfüllt.
 [4] G. R. Hays, D. G. Gillies, L. P. Blaauw, A. D. H. Claque, *J. Magn. Reson.* 45 (1981) 102.
 [5] Vgl. auch T. F. Schaaf, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 4327; T. N. Mitchell, H. C. Marsmann, *J. Organomet. Chem.* 150 (1978) 171.

Synthese von Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivaten unter physiologischen Bedingungen

Von Steven H. Bertz* und Gary Dabbagh

Nach Prelog et al. können Phenole aus 1,3-Dicarbonylverbindungen und Diethyl-3-oxo-glutarat oder Ethylacetoacetat in heißem Ethanol mit Natriumethanolat synthetisiert werden^[1a]; bessere Ausbeuten lassen sich in einigen Fällen erhalten, wenn die Reaktion bei Raumtemperatur in wäßriger Lösung in Gegenwart von 0.1 – 1 Äquivalenten NaOH (pH 7–8) und Methanol als Cosolvens durchgeführt wird^[1b]. Organiker bezeichnen gepufferte^[1c] wäßrige Lösungen oft als „physiologische Bedingungen“^[1d]. Wir erhielten unter diesen Bedingungen aus Dimethyl-3-oxo-glutarat 1 und Malondialdehyd 2 bzw. *n*-Pentylmalondialdehyd 3 die Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivate 4 (67%) bzw. 5 (31%).

Steigt der pH-Wert über 8 oder fällt er unter 7, so sinkt die Ausbeute an 4 und 5. Ebenfalls aus 1 und 2 entsteht das Phenol 6, wobei die Ausbeute bei pH 4.5 am größten



[*] Dr. S. H. Bertz, Dr. G. Dabbagh
 Bell Laboratories
 6000 Mountain Avenue, Murray Hill, New Jersey 07974 (USA)

ist (43%); die Ausbeute des aus 1 und 3 gebildeten Phenols 7 erreicht bei pH 7 ein Maximum (26%). Dies erklärt, warum weniger 5 als 4 bei den jeweiligen Reaktionen entsteht. Bemerkenswerterweise erhält man unter Prelogs Bedingungen aus 1 und 2 nur 4 – allerdings ist die Ausbeute (49%)^[2] geringer als unter physiologischen Bedingungen – und aus 1 und 3 nur 7 (10%). Die Verbindungen 4, 5 und 7 sind also am besten unter physiologischen Bedingungen herzustellen.

Die bevorzugte Bildung von 6 bei niedrigem pH-Wert diene als Argument, um die Hypothese zu stützen, bei der Weiss-Reaktion von 1 mit Glyoxal bei pH 5 trete intermediär 2-Oxo-3-cyclopenten-1,3-dicarbonsäure-dimethylester auf^[3a]. In Anbetracht der bekannten Phenolbildung^[1a] und der möglichen Aromatisierung ist es überraschend, daß 1 mit 2 zu 4 reagiert – analog den Umsetzungen von 1 mit Glyoxal^[3b] bzw. *o*-Phthalaldehyd^[3c], bei denen Bicyclo[3.3.0]octan- bzw. Bicyclo[3.3.2]decen-Derivate entstehen; in beiden Fällen wird intermediär kein sechsgliedriger Ring gebildet. Es gelang uns also, die Lücke zwischen den Fällen zu schließen, in denen Fünfring- und Siebenring-Verbindungen gebildet werden und abzuleiten, wann die Aromatisierung als treibende Kraft der Reaktion wirksam wird. Der von uns untersuchte Reaktionstyp erinnert an die Tropinon-Synthese aus 3-Oxoglutarinsäure, Succindialdehyd und Methylamin^[1d].

Um die Struktur zu beweisen, wurde 4 hydrolysiert und decarboxyliert^[4a], wobei Bicyclo[3.3.1]nonan-3,7-dion^[4b] in 83% Ausbeute entstand; damit existiert eine neue Synthesemethode für diese nützliche Verbindung^[4c]. 5 ergab nach Hydrolyse und Decarboxylierung (100%) das neue 9-Pentylbicyclo[3.3.1]nonan-3,7-dion^[4d].

2-Formyl-3-oxo-propionsäure-methylester^[5a] reagiert mit 1 sowohl bei pH 5 (65%) als auch bei pH 7 (70%, als Na-Salz 78%) nur zum gemischten Ester der 2-Hydroxy-1,3,5-benzoltricarbonsäure; unter den milden Bedingungen tritt keine Umesterung ein. Aus Brommalondialdehyd entstand weder das Phenol- noch das Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivat, und zwar weder bei pH 5 noch bei pH 7; auch Prelog et al. hatten kein Produkt gefunden^[1a].

Der neue Weg zur Herstellung von Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivaten ist günstig, da in einem Schritt unter sehr milden Bedingungen, unter denen andere funktionelle Gruppen nicht angegriffen werden, die molekulare Komplexität^[5b] stark zunimmt.

Arbeitsvorschrift

5: Zu 7.0 g (0.04 mol) 1 in 10 mL Methanol wurden sukzessive 10 mL 1.0 M NaOH und 1.7 g (0.01 mol) des Na-Salzes von 3^[6] gegeben; es stellte sich ein pH-Wert von 8 ein. Nach viertägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde bis auf pH 3 angesäuert; die wäßrige Phase wurde dekantiert und der organische Rückstand unter vermindertem Druck getrocknet, Rohausbeute: 1.9 g. Durch Extraktion der wäßrigen Phase mit CH₂Cl₂ wurden 4.5 g 1 zurückgewonnen. Das Produkt wurde aus CHCl₃ kristallisiert, Ausbeute 0.35 g (21% bezogen auf 3); durch Umkristallisation aus CHCl₃/CH₃OH (1:1) wurde eine analysenreine Probe erhalten, $F_p = 129\text{--}131^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 24. November 1981 [Z 59]

- [1] a) V. Prelog, J. Würsch, K. Königsbacher, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 258; siehe auch K.-F. Wedemeyer in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart 1976, S. 891; b) S. H. Bertz, *Synthesis* 1980, 708. c) Es ist nicht notwendig, einen Puffer (z. B. Phosphat/Citrat) zuzugeben, um den pH-Wert bei 7–8 zu stabilisieren. Starke CH-Säuren (z. B. 1 und 2) wirken im Gleichgewicht mit ihren Salzen ebenfalls als Puffersystem. d) Zwar sind „Physiologische Bedingungen“ normaler-

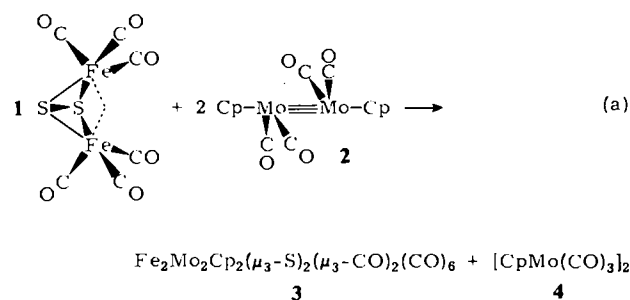
weise pH 7.4 und 37 °C, doch verwenden Organiker eine weniger strenge Definition (pH ca. 7, ca. 25 °C), siehe auch C. Schöpf, G. Lehmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 518 (1935) 1.

- [2] Die Reaktion von Diethyl-3-oxo-glutarat mit **2** ergibt unter *Prelogs* Bedingungen 42% 3,7-Dioxo-bicyclo[3.3.1]nonan-2,4,6,8-tetracarbonsäure-tetraethylester: R. B. Woodward, D. E. Jackman, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] a) S. H. Bertz, W. O. Adams, J. V. Silverton, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 2828; b) U. Weiss, J. M. Edwards, *Tetrahedron Lett.* 1968, 4885; c) B. Föhlisch, U. Dukek, I. Graessle, B. Novotny, E. Schupp, G. Schwaiger, E. Widmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1973, 1839.
- [4] a) G. Vossen, Dissertation, Universität Bonn 1910; siehe auch P. Yates, E. S. Hand, G. B. French, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 6347; b) J. A. Zalkowski, K. E. Gilbert, W. T. Borden, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 346; c) I. A. McDonald, A. S. Dreiding, H.-M. Hutmacher, H. Musso, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1385. d) Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.
- [5] a) S. H. Bertz, G. Dabbagh, P. Cotte, *Synthesis*, im Druck; b) S. H. Bertz, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3599.
- [6] Z. Arnold, F. Šorm, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 23 (1958) 452.

Ein Eisen-Molybdän-Schwefel-Cluster neuen Typs: Synthese und Struktur von $[\text{Fe}_2\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu_3\text{-S})_2(\mu_3\text{-CO})_2(\text{CO})_6]^*$

Von Pierre Braunstein*, Jean-Marc Jud, Antonio Tiripicchio, Marisa Tiripicchio-Camellini und Enrico Sappa

Eisen-Molybdän-Schwefel-Cluster^[1] interessieren unter anderem wegen ihres Vorkommens in Nitrogenase^[2]. Wir haben nun einen neuen Cluster dieser Art mit der bisher einmaligen Gerüst-Stöchiometrie $\{\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{S}_2\}$ durch Umsetzung der Verbindungen **1**^[3] und **2** ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) erhalten. Reaktion (a) ist das dritte Beispiel^[4] für die Bildung eines Hetero-Vierkernclusters aus **1** und einer zweikernigen Spezies. Die bekannte hohe Reaktivität der MoMo-Dreifachbindung in **2** gegenüber Elektrophilen und Nucleophilen^[5] ermöglicht die Umsetzung unter sehr milden Bedingungen.



Die Röntgen-Strukturanalyse von **3** (Fig. 1) (vgl.^[6a]) ergab eine „Schmetterlingsanordnung“ der Metallatome (Schmetterlingswinkel 104.1°). An jeden FeMo_2 -Flügel ist ein 4e-Donor-Schwefelatom μ_3 -gebunden; dies bestätigt die Tendenz von Sulfidoliganden, zur Clusterbildung beizutragen^[1b,3b]. Auf die ungewöhnliche Natur der beiden CO-Brücken sei hingewiesen. Das IR-Spektrum legt μ_3 -

Bindungen nahe $[\nu(\text{CO}) (\text{KBr})]$: 2043 m, 2010 s, 1982 s, 1975 s, 1956 m, 1791 ms cm^{-1} , doch werden CO-Brücken dieser Art gewöhnlich über Metall-Dreiringen beobachtet, während die Anordnung MoFe_2 offen ist ($\text{Fe} \dots \text{Fe}^1$ 3.833(5) Å).

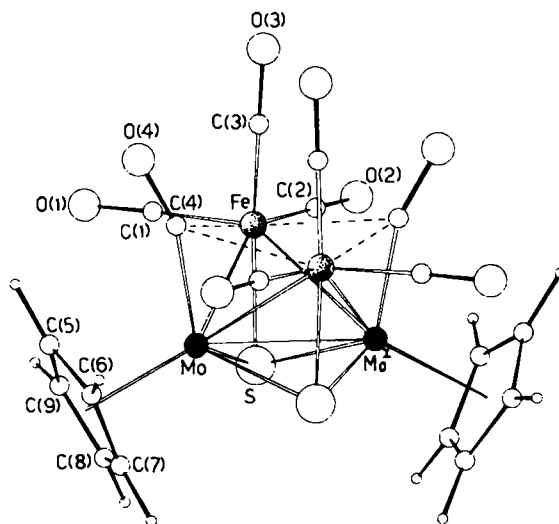


Fig. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall. $\text{C}2/\text{c}$; $Z=4$; $a=17.927(10)$, $b=8.316(4)$, $c=15.978(8)$ Å; $\beta=114.31(5)^\circ$; $V=2171(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}}=2.209$ g cm^{-3} ; 1485 unabhängige Reflexe ($3^\circ < \theta < 23^\circ$), Nb-gefilterte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, 504 Reflexe ($I > 2\sigma(I)$) wurden verwendet; $R=0.052$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: MoMo^1 2.846(5), MoFe 2.818(5), MoFe^1 2.815(5), MoS 2.335(9), MoS^1 2.327(9), FeS 2.165(8), MoC4 1.90(4), FeC4 2.62(3), $\text{Fe}^1\text{C4}$ 2.64(3); FeMoFe^1 85.8(1), FeMoMo^1 59.6(1), FeMo^1Mo 59.7(1), MoFeMo^1 60.7(1), MoSMo^1 75.3(3), FeSMo 77.4(3), FeSMo^1 77.5(3), MoC4O4 159(3), FeC4O4 119(2), $\text{Fe}^1\text{C4O4}$ 116(2). **1** zeigt die Transformation $-x, y, 1/2-z$ an. **3** hat erzwungene C_2 -Symmetrie, erreicht aber fast C_{2v} .

Die Bildung von **3** kann formal als „Insertion“ der MoMo-Dreifachbindung von **2** in das Fe_2S_2 -Gerüst von **1** mit anschließender Öffnung der Bindungen Fe—Fe und S—S angesehen werden. Dabei müßte die Bindungsordnung abnehmen; die MoMo-Bindungslänge in **3** (2.846 Å) liegt in der Tat zwischen der in **2** (2.448 Å^[6b]) und in **4** (3.235 Å^[6c]).

Arbeitsvorschrift

Alle Operationen unter N_2 -Schutz. Die Solventien wurden getrocknet und vor Gebrauch unter N_2 destilliert. 0.47 g (1.4 mmol) **1**^[6d] in 25 mL Toluol wurden bei 0 °C zu 1.20 g (2.8 mmol) **2**^[5a] in 75 mL Toluol gegeben und 15 min bei 0 °C gerührt. Der nach Filtration und Abziehen des Solvens verbleibende Rückstand wurde an Silicagel chromatographiert. Elution mit Pentan ergab eine rotbraune Lösung von $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$ (0.03 g). Mit Toluol/Pentan (3:10) wurde eine rote Lösung von **4** eluiert [0.25 g (0.5 mmol) \approx 21% bez. auf Mo nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan]. Elution mit Toluol/Pentan (1:1) ergab eine rotbraune Lösung von **3**, aus der mit CH_2Cl_2 /Pentan dunkelrote monokline Kristalle erhalten wurden [0.325 g \approx 33% bez. auf Fe, $\text{Fp} > 140^\circ\text{C}$ (Zers.)]. Mit Tetrahydrofuran ließ sich schließlich eine noch nicht charakterisierte braune Verbindung eluieren.

Eingegangen am 9. Juni, ergänzt am 27. Oktober 1981 [Z 60a]

[*] Dr. P. Braunstein, J. M. Jud
Laboratoire de Chimie de Coordination, Associé au C.N.R.S.
Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cédex (Frankreich)

Prof. A. Tiripicchio, Dr. M. Tiripicchio-Camellini
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Parma
Centro di Studio per la Strutturistica Diffattometrica del C.N.R.
Via M. D'Azeglio 85, I-43100 Parma (Italien)

Prof. E. Sappa
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Torino
Corso M. D'Azeglio 48, I-10125 Torino (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Italienischen C.N.R. (Nr. 7902133) unterstützt und ist Teil eines CNR-CNRS-Kooperationsprogramms.

[1] a) W. L. Gladfelter, G. L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 207; b) H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 87 (1975) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 322; c) siehe A. Müller, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 452, zit. Lit.