

dinerte Form des Dimethylphosphit-Liganden stabilisiert ist.

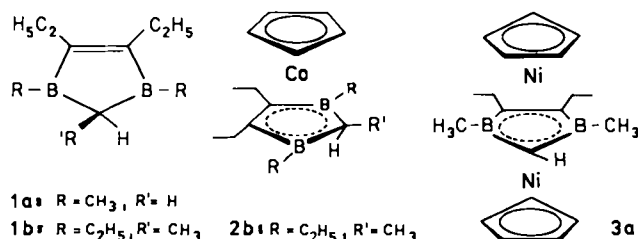
Eingegangen am 26. Januar 1982 [Z 122]

- [1] Siehe D. M. Roundhill, R. P. Sperline, W. B. Beaulieu, *Coord. Chem. Rev.* 26 (1978) 263, zit. Lit.
 [2] Ältere Literatur: M. A. Bennett, T. R. B. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* 70 (1974) C30; H. Werner, R. Feser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 458 (1979) 301.
 [3] $^1\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 301 K): $\delta = 48.2$ (s); ^1H -NMR (CDCl_3 , 301 K): $\delta = 10.3$ (br, $\text{Ph}_2\text{POHOPPh}_2$); 7.00–8.00 (m, Ph), 4.95 (br, H_a), 3.77 (br, H_b), 2.65 (m, H_d), 2.50 (d, H_c); 2.10 (d, H_e), –15.2 (t, IrH; $^2J_{\text{PH}} = 12.0$ Hz).
 [4] D. M. Anderson, E. A. V. Ebsworth, T. A. Stephenson, M. D. Walkinshaw, *Angew. Chem.* 93 (1981) 289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 290.
 [5] L. M. Haines, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1685, 1693.

Synthese eines Pentadecker-Sandwichkomplexes**

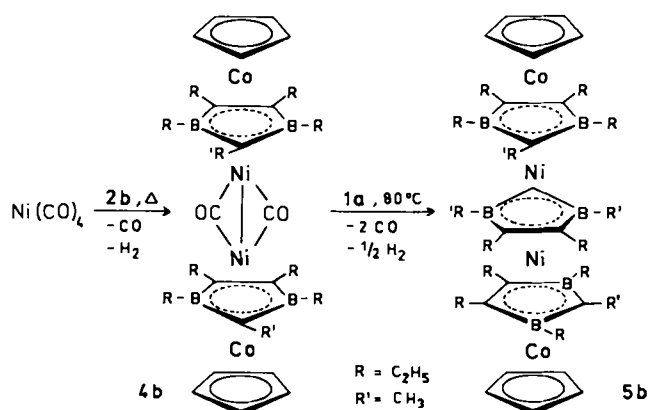
Von Mark W. Whiteley, Hans Pritzkow,
Ulrich Zenneck und Walter Siebert*

Aus Δ^4 -1,3-Diborolenen **1** und η^5 -Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt entstehen die Komplexe **2**^[1] mit einem pentakooridierten Kohlenstoff- und einem axialen Wasserstoffatom. Dieser neuartige Sandwichtyp eignet sich zur Synthese von Mehrkernkomplexen^[1,2], da das in **2** formal vorliegende Dianion **1**²⁻ analog zum isoelektronischen Cyclopentadien mit Carbonylmittelkomplexen unter H-Eliminierung reagiert. Wir berichten hier über den gezielten Aufbau des CO-verbrückten Vierkernkomplexes **4b** und dessen Umsetzung mit **1a** zum Pentadeckerkomplex **5b**.



Beim Erhitzen von **2b** und Tetracarbonylnickel in Toluol auf 80 °C bildet sich rotviolett, diamagnetisches **4b**^[3] [$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 4.07 (s, 5), 2.2 (m, 2), 2.1 (m, 2), 1.78 (s, 3), 1.5 (m, 4), 1.4 (m, 6), 1.20 (t, 6); $\delta^1\text{B}$: 14.8; MS (FD): m/z 798 (M^+ , 100% rel. Int.); IR: $\nu_{\text{CO}} = 1852 \text{ cm}^{-1}$ (in Petrolether); Ausbeute 88%; Fp = 256–258 °C]. Mit 58 Valenzelektronen (VE) ist **4b** das elektronische und chemische Analogon zu $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})]_2$, von dem man formal durch Einschub zweier 12VE-Fragmente 1,3-Diborolenylcobalt in die C_5H_5 -Ni-Bindungen zu **4b** gelangt.

Ebenso wie **1a** mit $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})]_2$ zum 33VE-Tripel-decker **3a** reagiert^[4], eliminiert **1a** die CO-Brücken in **4b** unter Bildung von **5b**. Dieses erste Beispiel der Pentadecker-Sandwichkomplexe ist mit 57 VE paramagnetisch [$\delta^1\text{H}(\text{D}_8\text{-THF})$: 30.8, 14.6, 7.7, 6.6, 5.7, 3.8, 3.1, 2.4, –3.5, –4.6,



–58.9, –60.6; MS (FD): m/z 889 (M^+ , 100% rel. Int.); Ausbeute 45%; Fp = 182–185 °C].

Als Nebenprodukt entsteht dabei auch der unsymmetrische 30VE-Tripel-decker-Sandwichkomplex $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{1b})\text{Ni}(\text{1a})]$, in dem **1a** bzw. **1b** die Liganden **1a** bzw. **1b** nach H-Eliminierung bedeuten [MS (FD): m/z 518 (M^+ , 100% rel. Int.); Ausbeute 7%; Fp = 89–91 °C].

Die Konstitution von **5b** geht aus den analytischen und spektroskopischen Daten hervor. Die ^1H -NMR-Spektren von **5b** und **5b**⁺ (erzeugt durch Reduktion von **5b** mit Kalium in $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran) und von Gemischen beider Spezies verhalten sich völlig analog wie die des Tripel-deckerkomplex-Paares **3a/3a**⁺^[4], jedoch bleiben die äußeren Cyclopentadienylliganden in **5b** fast unbeeinflusst vom Paramagnetismus. Es gilt also die gleiche Analogie zwischen **3a** und **5b** wie zwischen $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})]_2$ und **4b**.

Die Röntgen-Strukturanalyse [Kristalldaten von **5b**: Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 18.411(3)$, $b = 14.411(2)$, $c = 18.860(2)$ Å, $\beta = 116.93(9)^\circ$, $V = 4461.3$ Å³, $Z = 4$; 4553 Reflexe ($I \geq 2\sigma_I$), Syntax R3 (MoK_α -Strahlung, θ -Scan), $R = 0.052$ (ohne H-Atome, anisotrope Temperaturfaktoren)] bestätigt die Pentadecker-Struktur. Zwei benachbarte 1,3-Diborolenyl-Liganden sind wie in analogen Tetradeckern^[2] zueinander *trans*-angeordnet, der dritte ist um ca. 70° gedreht. Die Abstände der besten Ringebenen zu den Metallzentren betragen 1.69, 1.69 $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}]$, 1.61, 1.63 $[(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})\text{Co}]$, 1.73, 1.73, 1.75, 1.73 $[(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})\text{Ni}]$; Ni...Ni 3.48 Å.

Eingegangen am 22. Januar 1982 [Z 126]

- [1] W. Siebert, J. Edwin, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* 94 (1982) 147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 148.
 [2] W. Siebert, J. Edwin, H. Wadepohl, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* 94 (1982) 148; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 149.
 [3] Erstmals aus $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{1b})\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)$ [4] $(\text{1b} \rightleftharpoons \text{1b}$ nach H-Eliminierung) und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (Mesitylen, 150 °C) in Spuren erhalten: J. Edwin, W. Siebert, unveröffentlicht.
 [4] W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 301; F. H. Köhler, U. Zenneck, J. Edwin, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* 208 (1981) 137.

Einfacher Syntheseweg zu 7,7-Dimethyl-6-methyltricyclo[6.2.1.0^{1,5}]undec-9-en und Sesquiterpenen vom Zizaen-Typ**

Von H. M. R. Hoffmann, Rolf Henning und
Olgerd R. Lalko*

Zizaen **5b** und seine Derivate **5c–e** sind wichtige Riechstoffe aus Vetiveröl sowie auch als Insektenabwehrstoffe

[*] Prof. H. M. R. Hoffmann, R. Henning, Dr. O. R. Lalko
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. G. Ohloff für eine Probe Zizansäure **5d**.

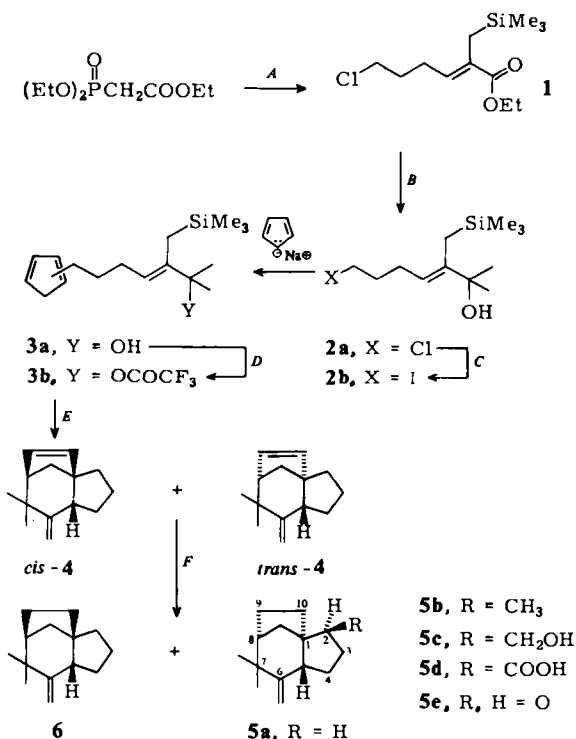
[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dr. M. W. Whiteley, Dr. H. Pritzkow,
Dr. U. Zenneck
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] 1. Mitteilung über Oligodecker-Komplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft unterstützt. Wir danken Dr. S. Berger und Dr. K. Steinbach, Fachbereich Chemie der Universität Marburg, sowie Dr. P. Kunzelmann und G. Rissmann, Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, für NMR- und Massenspektren. M. W. dankt der Royal Chemical Society, London, für ein Stipendium.

wirksam^[1c]. Zwar gibt es einige Synthesen^[1a,b], doch bleibt ein praktikabler Zugang erstrebenswert. Wir fanden nun einen einfachen Weg zu racemischem **5a**, in welchem das tricyclische Gerüst durch intramolekulare Cycloaddition eines Allylkations in einem einzigen Schritt aufgebaut wird. – Diese Untersuchung erweitert frühere Synthesen von 3-Methylenbicyclo[3.2.1]oct-6-enen^[2].

Der funktionalisierte Acrylsäureester **1** wurde in einer Eintopfreaktion in 30% Ausbeute durch Deprotonierung von Triethylphosphonoacetat, Alkylierung mit Iodmethyl(trimethyl)silan, erneute Deprotonierung und Horner-Wittig-Reaktion mit 4-Chlorbutyraldehyd hergestellt. In dem durch Methylierung von **1** erhaltenen Allylalkohol **2a** (90% Ausbeute) wurde Cl gegen I ausgetauscht (86%). Umsetzung des so gewonnenen **2b** mit Natriumcyclopentadienid ergab die chromatographisch isolierte Mischung der 1- und 2-alkylierten Cyclopentadiene **3a** (87%).

Für den Schlüsselschritt entwickelten wir eine Methode, um hochalkylierte, protonenabspaltende Allylkationen aus empfindlichen Vorstufen bei tiefer Temperatur zu erzeugen^[3]. Beispielsweise ergab die Veresterung von **3a** mit Trifluoressigsäureanhydrid und Ethyldiisopropylamin bei –70 bis –30°C nach Chromatographie bei –30°C die Titelverbindung **4** (*trans*-**4** : *cis*-**4** = 1.15 : 1, 16% Ausbeute bezogen auf **3a**) als farblose Flüssigkeit, deren frischer, charakteristischer Geruch an Campher erinnert. Bei Zusatz von **4** zu einer konzentrierten Lösung von ca. 1.3 Äquivalenten Silbernitrat in sauerstofffreiem Wasser fiel sofort der bei –20°C beständige Silbernitratkomplex von **4** aus. Mit feuchtem Ether oder Pentan ließ sich **4** quantitativ zurückgewinnen. Die Hydrierung von **4** mit Diazen fand selektiv an der endocyclischen Doppelbindung statt und führte quantitativ zu **6** und 2-Norzizaen **5a** (Schema 1).



Schema 1. A) 1. NaH in 1,2-Dimethoxyethan; 2. Me₃SiCH₂I, 70°C, 3 h; 3. NaH, 0°C → RT; 4. Cl(CH₂)₃CHO, 0°C → RT; B) > 2 Äquiv. MeLi, Et₂O, –30°C; C) NaI, Aceton, Rückfluß, 48 h; D) (CF₃CO)₂O, EtN(iPr)₂, CH₂Cl₂, –70 → –40°C; E) Chromatographie an neutralem Al₂O₃ (Akt.-Stufe I) mit ZnCl₂-Überzug, CH₂Cl₂/Pentan, –30°C; F) N₂H₂, MeOH, RT. – NaC₂H₅ aus Cyclopentadien und Na-Dispersion auf neutralem Al₂O₃, Akt.-Stufe I, in Tetrahydrofuran.

Der neue Weg zu funktionalisierten Tricyclo[6.2.1.0^{1,5}]undec-9-enen ist kurz und flexibel. Die gespannte endocyclische Doppelbindung in **4** ermöglicht die Komplexbildung mit Silbernitrat, die ihrerseits die Abtrennung, Reinigung und Aufbewahrung des öligen **4** erleichtert; die Spannung im Tricyclus sorgt dafür, daß die exocyclische Doppelbindung sich nicht in die sonst stabilere Position zwischen C-5 und C-6 verschiebt^[1b,4]; schließlich wird auch ein leichter Zugang zu bisher unbekannten Zizaen-Analoga eröffnet.

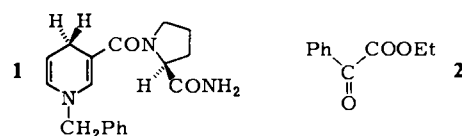
Eingegangen am 18. Januar 1982 [Z 99]

- [1] Neuere Beispiele: a) A. J. Barker, G. Pattenden, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2599; E. Piers, J. Banville, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 1138; H. J. Liu, W. H. Chan, *Can. J. Chem.* 57 (1979) 708; b) G. Büchi, A. Hauser, J. Limacher, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 3323; G. H. Büchi, *Perfum. Flavor.* 3 (1978) 1; G. H. Büchi, A. Hauser, *US-Pat.* 4 124 642 (1978), Firmenich, S. A.; c) J. Meinwald, *Chimia* 36 (1982) 86.
 [2] Vgl. z. B.: H. M. R. Hoffmann, D. R. Joy, A. K. Suter, *J. Chem. Soc. B* 1968, 57; H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 85 (1973) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 783; H. M. R. Hoffmann, H. Vathke, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3416; R. Henning, H. M. R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
 [3] Siehe auch H. M. R. Hoffmann, J. Matthei, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3837.
 [4] B. Maurer, *Schweiz. Pat.* 579 008 (1976), Firmenich, S. A.; *Chem. Abstr.* 86 (1977) 43850 v.

Abhängigkeit der Enantioselektivität von der relativen Konzentration des Substrats bei einer NADH-Modellreaktion**

Von Naomichi Baba, Jun'ichi Oda und Yuzo Inouye*

Mit dem NADH-Modellsystem **1**, das L-Prolinamid als Asymmetrie-induzierenden Bestandteil enthält, konnte der 2-Oxo-2-phenylacrylsäure-ethylester **2** (in Gegenwart von Mg(ClO₄)₂ bei 50°C in wasserfreiem CH₃CN) mit hohem Enantiomerenüberschuß (*e.e.* = 83%) zum (*R*)-Mandelsäure-ethylester reduziert werden^[1]; interessanterweise nahm *e.e.* im Verlauf der Reaktion zu. Dieses Verhalten, das



auch in anderen Fällen beobachtet wurde^[2], wird mit der Annahme eines Feedback-Effekts des bei der Reaktion entstehenden oxidierten Nicotinamids erklärt (Schema 1): Die oxidierte Spezies **4** interagiert („Feedback-Wechselwirkung“) mit dem reduzierenden Agens **3** über die Chelatierung eines Metallions und/oder eine Charge-Transfer-Wechselwirkung. Dabei könnte eine der diastereotopen Seiten des Dihydropyridinrings spezifisch blockiert werden (chirale Selektion), so daß das Substrat – die Carboxylverbindung – sich bevorzugt von der anderen Seite annähern müßte; dies hätte den erhöhten Enantiomerenüberschuß im späten Stadium der Reaktion zur Folge.

[*] Prof. Dr. Y. Inouye, Dr. J. Oda, Dr. N. Baba
 Institute for Chemical Research, Kyoto University
 Uji, Kyoto-Fu 611 (Japan)

[**] Wir danken Dr. N. Sugita und Dr. T. Okamoto für ihre Unterstützung bei den kinetischen Studien.