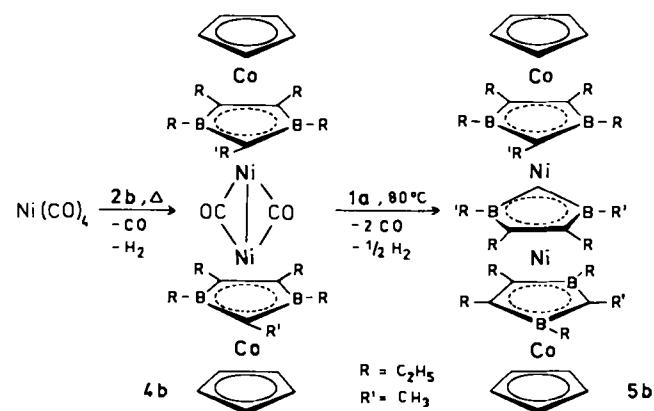


dinierte Form des Dimethylphosphit-Liganden stabilisiert ist.

Eingegangen am 26. Januar 1982 [Z 122]

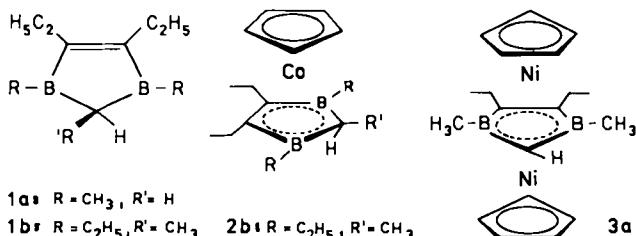
- [1] Siehe D. M. Roundhill, R. P. Sperline, W. B. Beaulieu, *Coord. Chem. Rev.* 26 (1978) 263, zit. Lit.
- [2] Ältere Literatur: M. A. Bennett, T. R. B. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* 70 (1974) C30; H. Werner, R. Feser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 458 (1979) 301.
- [3] 1, ^{31}P - ^1H -NMR (CDCl_3 , 301 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_d), 3.77 (br, H_d), 2.65 (m, H_d), 2.50 (d, H_d), 2.10 (d, H_d), –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 pentakoordinierten Kohlenstoff- und einem axialen Wasserstoffatom. Dieser neuartige Sandwichtyp eignet sich zur Synthese von Mehrkernkomplexen^[1,2], da das in 2 formal vorliegende Dianion 2^{2-} analog zum isoelektronischen Cyclopentadien mit Carbonylmakomplexen 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 rotviolettes, diamagnetisches 4b^[3] [$\delta^1\text{H}$ (C_6D_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); $\delta^{11}\text{B}$: 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 Einschiebung 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-Tripeldecker 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,

[*] 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. W. dankt der Royal Chemical Society, London, für ein Stipendium.

–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-Tripeldecker-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^o (erzeugt durch Reduktion von 5b mit Kalium in $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran) und von Gemischen beider Spezies verhalten sich völlig analog wie die des Tripeldeckerkomplex-Paares 3a/3a^o^[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 $P2_1/c$, $a = 18.411(3)$, $b = 14.411(2)$, $c = 18.860(2) \text{ \AA}$, $\beta = 116.93(9)^\circ$, $V = 4461.3 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$; 4553 Reflexe ($I \geq 2\sigma_I$), Syntex R3 (Mo $\text{K}\alpha$ -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 Tetradekern^[2] zueinander trans-angeordnet, der dritte ist um ca. 70° gedreht. Die Abstände der besten Ringebenen zu den Metallzentren betragen 1.69, 1.69 [(C_5H_5) —Co], 1.61, 1.63 [$(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})$ —Co], 1.73, 1.73, 1.75, 1.73 [$(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})$ —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] ($\text{1b-} \triangleq \text{1b}$ 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-methylentricyclo[6.2.1.0^{1,5}]undec-9-en und Sesquiterpenen vom Zizänen-Typ**

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

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

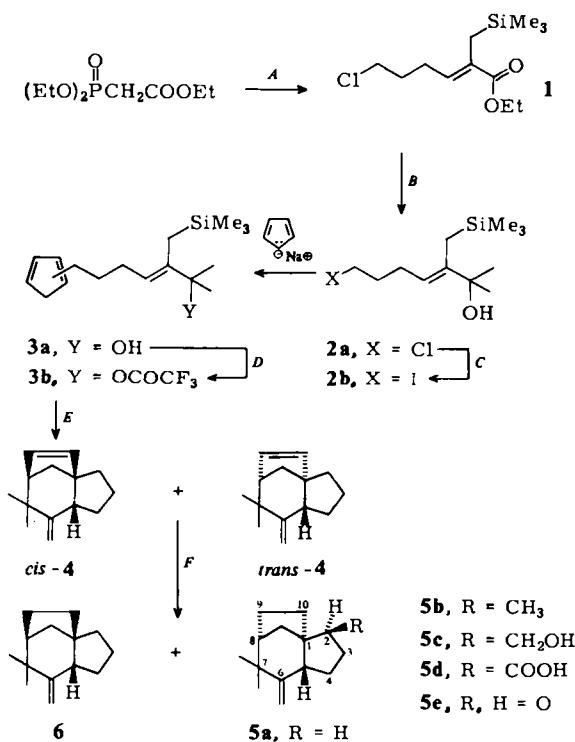
[*] Prof. H. M. R. Hoffmann, R. Henning, Dr. O. R. Lalko
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1B, D-3000 Hannover

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

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 Eintopsreaktion in 30% Ausbeute durch Deprotonierung von Triethylphosphonoacetat, Alkylierung mit Iodmethyle(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 Trifluoracetanhydrid 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-Norzaen **5a** (Schema 1).



Schema 1. A) 1. NaH in 1,2-Dimethoxyethan; 2. $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{I}$, 70°C , 3 h; 3. NaH, $0^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{RT}$; 4. $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$, $0^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{RT}$; B) >2 Äquiv. MeLi, Et_2O , -30°C ; C) NaI, Aceton, Rückfluß, 48 h; D) $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, $\text{EtN}(\text{iPr})_2$, CH_2Cl_2 , $-70 \rightarrow -40^{\circ}\text{C}$; E) Chromatographie an neutralem Al_2O_3 (Akt.-Stufe I) mit ZnCl_2 -Überzug, CH_2Cl_2 /Pentan, -30°C ; F) N_2H_2 , MeOH , RT. – NaC_5H_5 aus Cyclopentadien und Na-Dispersion auf neutralem Al_2O_3 , 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 öligem **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 Zizan-Analoga eröffnet.

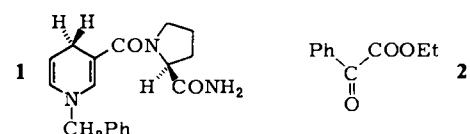
Eingegangen am 18. Januar 1982 [Z 99]

- [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-phenylessigsäure-ethylester **2** (in Gegenwart von $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ bei 50°C in wasserfreiem CH_3CN) 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 Chelatisierung 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.