

Fig. 1. Struktur von $[Zn(S_2N_2C)_6]^{2+}$; Kernabstände [pm], Standardabweichungen in Klammern: C—N(1) 134.7(3), N(1)—S(1) 157.6(3), S(1)—N(2) 157.0(3), N(2)—S(2) 161.7(2), S(2)—C 178.9(3), O—C 124.0(3).

134.2°. Der C—O-Abstand in **3** (124.0(3) pm) ist etwas länger als im freien Liganden (122.2(7) pm). Die übrigen Abstände innerhalb des S_2N_2C -Ringes weisen keine signifikante Änderung auf; der mittlere S—N-Abstand im nichtkoordinierten Liganden **1** beträgt 159.5 und in **3** 158.8 pm.

Eingegangen am 5. April,
in veränderter Fassung am 14. Juli 1982 [Z 2]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1813–1818

- [1] H. W. Roesky, H. Wiezer, *Angew. Chem.* 87 (1975) 254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 258.
[2] H. W. Roesky, E. Wehner, E. J. Zehnder, H. J. Deiseroth, A. Simon, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1670.

Neue Dihydropyrane: Lewis-Säure-katalysierte Cycloadditionen α,β -ungesättigter Acylcyanide mit einfachen, nicht-aktivierten Olefinen und Dienen; ein leichter Zugang zu Derivaten des Rosenoxids**

Von Zeinhom M. Ismail und H. M. R. Hoffmann*

Aus α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen und elektronenreichen Olefinen^[1] entstehen in Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf 3,4-Dihydropyrane; so reagieren Enolether mit α,β -ungesättigten Aldehyden im Autoklaven bei 160–180 °C (siehe auch Beispiel **3a** in Tabelle 1). Bisher waren jedoch intermolekulare Cycloadditionen einfacher Alkene mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen unbekannt^[2].

Nachdem wir kürzlich über die Synthese α,β -ungesättigter Acylcyanide berichtet haben^[3], gelang es uns nun, diese mit $AlCl_3$ so zu aktivieren, daß sie mit einfachen Olefinen schon bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten zu Dihydropyranen, z. B. **3b**–**3e**, reagieren. Selbst Isobuten **1e** kann mit **2a** zum zwei quartären C-Atome enthaltenden **3e** umgesetzt werden.

[*] Prof. H. M. R. Hoffmann, Dr. Z. M. Ismail
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 18, D-3000 Hannover 1

[**] Diese Arbeit, über die teilweise auf der EUCHEM Conference on Pericyclic Reactions in Ferrara, Italien, 27. September–1. Oktober 1982, vorgetragen wurde, wurde vom Minister für Wissenschaft und Kunst des Landes Niedersachsen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

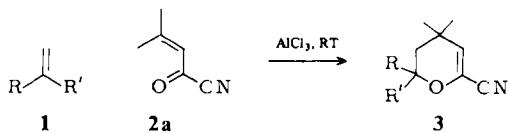
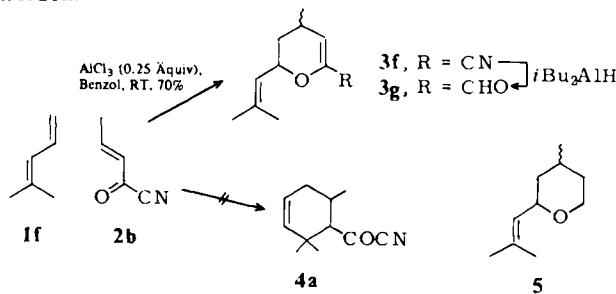


Tabelle 1. Dihydropyrane **3** aus Olefinen **1** und 4-Methyl-2-oxo-3-penten-2-yl cyanide **2a**.

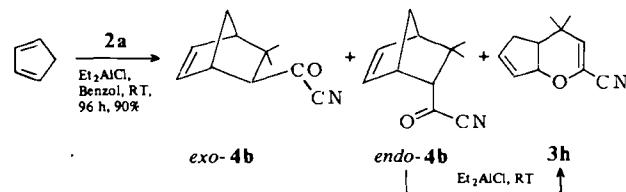
3	R	R'	$AlCl_3 : 2a$	Reaktionsbedingungen [a]	Ausb. [b] [%]
a	iPrO	H	—	160 °C, 10 h	76
b	Me ₂ SiCH ₂	H	0.5	RT, 24 h	40
c	Ph	H	0.25	RT, 18 h	41
d	MeCH=CH	H	0.25	RT, 3 h	52 [c]
e	Me	Me	0.25	0–5 °C, 3 h	35

[a] Bei der Herstellung von **3a** wird solvensfrei gearbeitet, ansonsten in Benzol. [b] Isoliertes Produkt nach Kugelrohr-Destillation. [c] Daneben entstehen 28% des konventionellen Diels-Alder-Addukts.

Selbst aus 4-Methyl-1,3-pentadien **1f** und dem Acylcyanid **2b** entsteht in 70% Ausbeute nur **3f** (Diastereoisomeren-Verhältnis 59:41). Dies ermöglicht einen einfachen Zugang zu Derivaten des Rosenoxids **5**^[4], einem wichtigen Bestandteil des bulgarischen Rosenöls. So konnte das Nitril **3f** mit 70% Ausbeute in den Aldehyd **3g** umgewandelt werden.



Zwar kann die Dihydropyran-Bildung als Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf betrachtet werden – die Energie des LUMOs des Heterodiens wird durch Lewis-Säure-Komplexierung erniedrigt –, doch läßt sich der Reaktionsverlauf auch als Michael-Addition des Olefins an das aktivierte α,β -ungesättigte Acylcyanid, gefolgt von der Knüpfung der zweiten σ -Bindung, deuten; dieser Mechanismus ist vor allem plausibel, wenn die Reaktionszentren wie bei der Bildung von **3e** abgeschirmt sind.



Gegenüber reaktiveren Dienen verhalten sich α,β -ungesättigte Acylcyanide als konventionelle Dienophile: Aus **2a** und Cyclopentadien entsteht neben *endo*- und *exo*-**4b** der Heterobicyclus **3h**; dieser bildet sich auch in einer Hetero-Cope-Umlagerung Lewis-Säure-katalysiert schon bei Raumtemperatur aus *endo*-**4b**.

Eingegangen am 18. Mai,
in veränderter Fassung am 13. September 1982 [Z 48]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1819–1825

[1] a) G. Desimoni, G. Tacconi, *Chem. Rev.* 75 (1975) 651; b) H. K. Hall, Jr., H. A. A. Rasoul, M. Gillard, M. Abdelkader, P. Nogues, R. C. Sentman,

Tetrahedron Lett. 23 (1982) 603; c) L. F. Tietze, K. H. Glüsenkamp, K. Harms, G. Remberg, G. M. Sheldrick, *ibid.* 23 (1982) 1147; d) R. R. Schmidt, M. Maier, *ibid.* 23 (1982) 1789, zit. Lit.: e) B. B. Snider, D. M. Roush, T. A. Killinger, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6023; f) E. Romann, A. J. Frey, P. A. Stadler, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 1900.

- [2] Intramolekulare Reaktionen: L. F. Tietze, G. von Kiedrowski, B. Berger, *Angew. Chem.* 94 (1982) 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 221; L. F. Tietze, G. von Kiedrowski, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 219.
- [3] K. Haase, H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 83; H. M. R. Hoffmann, K. Haase, Z. M. Ismail, S. Preftischi, A. Weber, *Chem. Ber.*, im Druck; Übersicht: S. Hüning, R. Schaller, *Angew. Chem.* 94 (1982) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 36.
- [4] Übersicht: A. F. Thomas, Y. Bessière in J. ApSimon: *The Total Synthesis of Natural Products*, Vol. 4, Wiley, New York 1981, Kap. 5; siehe auch R. L. Snowden, B. L. Muller, K. H. Schulte-Elte, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 335.

[Fe₃W₃S₁₄]⁴⁻, ein neuartiger, sechskerniger, „reiner“ Bimetall-Schwefel-Cluster mit einem Fe₃(μ₃-S)₂-Zentrum]

Von Achim Müller*, Winfried Hellmann, Hartmut Bögge, Rainer Jostes, Michael Römer und Uwe Schimanski
Professor Rudolf Hoppe zum 60. Geburtstag gewidmet

Bimetall-Schwefel-Cluster und -Komplexe von Fe und Mo oder W haben im Hinblick auf das aktive Zentrum des Mo-Fe-Proteins der Nitrogenase außerordentliches Interesse hervorgerufen^[1-4], bisher konnten jedoch nur wenige verschiedene Typen solcher Verbindungen synthetisiert werden.

Es gelang uns jetzt, den ungewöhnlichen Bimetallcluster [Fe₃W₃S₁₄]⁴⁻ 1 mit einer zentralen Fe₃(μ₃-S)₂-Einheit herzustellen, der bemerkenswerte Strukturdetails aufweist und auch im Zusammenhang mit der erst kürzlich erkannten Bedeutung von Fe₃-Zentren^[13] in Proteinen interessiert. 1 bildet sich aus [Fe(WS₄)₂]²⁻ 2^[1] in Lösung und konnte als [(Ph₃P)₂N]₂(NEt₄)₂[Fe₃W₃S₁₄] 1a, (PPh₄)(NEt₄)₃[Fe₃W₃S₁₄] 1b sowie [(Ph₃P)₂N](NEt₄)₃[Fe₃W₃S₁₄] 1c kristallin isoliert und durch Elementaranalyse, EH-SCCC-MO-Rechnung, magnetische Messungen, UV/VIS- [in CH₃CN: 630 (sh), 550 (sh), 465, 427, 365 nm], IR- [KBr-Preßling: 480 (st)

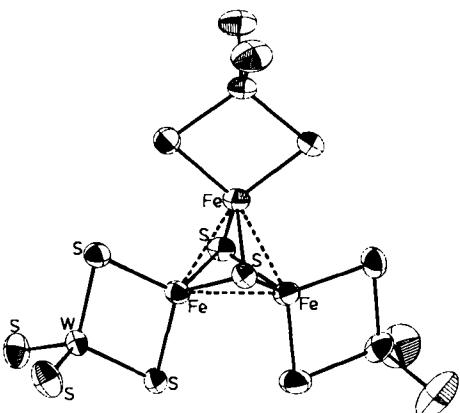


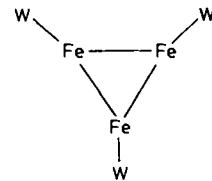
Fig. 1. Struktur des Anions 1 (ORTEP-Zeichnung) in Kristallen von 1b. Raumgruppe P1; $a = 1500.6(3)$, $b = 1475.4(3)$, $c = 1758.9(4)$ pm, $\alpha = 109.56(2)$, $\beta = 95.41(2)$, $\gamma = 106.10(2)$ °; $Z = 2$; $R = 0.066$ für 8160 unabhängige Reflexe ($F > 3.92\sigma(F)$); MoK_α-Strahlung.

[*] Prof. Dr. A. Müller, W. Hellmann, Dr. H. Bögge, R. Jostes, M. Römer, U. Schimanski
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

[**] Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50287, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

(νWS_{term}), 443/435 (m) (νWS_{br}), 365 (w) (νFe-μ₃-S), 304 (m) cm⁻¹ (νFeS)], Resonanz-Raman- und XPE-Spektroskopie sowie vollständige Röntgen-Strukturanalyse^[**] charakterisiert werden.

Die drei Fe-Atome (Fe—Fe 272.1 pm) der zentralen Einheit bilden ein gleichseitiges Dreieck mit je einem μ₃-S²⁻-Liganden unter- und oberhalb der Ebene (Fe—S 229.4 pm). Jedes Fe-Atom ist von einem WS₄²⁻-Liganden zweizähnig koordiniert (Fe—S_{br} 226.1, W—S_{br} 223.8, W—S_{term} 215.2, Fe—W 277.4 pm (Mittelwerte der Abstände)). Somit ergibt sich für Eisen eine verzerrt tetraedrische Umgebung. Die Fe₃W₃-Einheit



ist nahezu planar und weist Metall-Metall-Wechselwirkungen^[1] auf (die Fe-Atome sind stark antiferromagnetisch gekoppelt).

Es ist bemerkenswert, daß das Fe₃S₂-Clusterzentrum ohne zweifach verbrückende Liganden „zusammengehalten“ wird, was normalerweise nur bei elektronenreichen Clustern mit starken π-Acceptoren vorkommt und erneut die ungewöhnlichen Eigenschaften von Thiometallat-Liganden bestätigt^[1].

Erst seit kurzem wird diskutiert, daß neben [2Fe-2S]- und [4Fe-4S]-Einheiten auch Fe₃-Schwefel-Clusterzentren in Proteinen und Enzymen weit verbreitet sind^[13]. Das 7Fe-Protein aus *A. vinelandii*^[13] z. B. enthält sowohl einen [4Fe-4S]- als auch einen [3Fe-3S]-Cluster. Es erscheint möglich, daß Fe₃-Gruppierungen auch in Bimetallclustern von Proteinen und Enzymen vorkommen (so könnte in der Nitrogenase eine MoS₄-Einheit zwei Dreikerncluster verknüpfen).

Eingegangen am 2. Juni 1982 [Z 60]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1757-1776

- [1] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934; A. Müller, S. Sarkar, H. Bögge, A. Trautwein, U. Bender, *ibid.*, im Druck.
- [2] R. H. Holm, *Chem. Soc. Rev.* 10 (1981) 455.
- [3] D. Coucouvanis, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 201.
- [4] Vgl. auch A. Müller, W. E. Newton: *Nitrogen Fixation: Chemical, Biochemical, Genetic Interface*, Plenum Press, New York, im Druck.
- [13] D. Ghosh, W. Furey Jr., S. O'Donnell, C. D. Stout, *J. Biol. Chem.* 256 (1981) 4185; E. Müncck, *ACS Adv. Chem. Ser.* No. 194 (1981) 305.

Ein neuer Weg zu Phloroglucinen – Synthese, Struktur und Reaktionen von *n*(2,4)Phloroglucinophanen^{**}

Von Franz Effenberger*, Karl-Heinz Schönwälder und John J. Stezowski
Professor Hermann Stetter zum 65. Geburtstag gewidmet

Aldehydenolether lassen sich mit reaktiven Säurechloriden wie Di- und Trichloracetylchlorid, Phosgen oder Maleinsäuredichlorid mit sehr guten Ausbeuten zu β-Dicarbonyl- bzw. 1,3,5-Tricarbonylverbindungen acylieren^[1]. Die

[*] Prof. Dr. F. Effenberger, Dr. K.-H. Schönwälder,
Priv.-Doz. Dr. J. J. Stezowski
Institut für Organische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Frau P. Kollat danken wir für Mitarbeit bei der Strukturmittlung.