

[1] a) K. Tani, T. Yamagata, S. Otsuka, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 600; b) K. Tani, T. Yamagata, S. Otsuka, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori in E. L. Eliel, S. Otsuka: *Asymmetric Reactions and Processes in Chemistry, ACS Symposium Series 185*, ACS, Washington DC 1982, S. 187; c) K. Tani, T. Yamagata, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5208.

[2] Analytisch reines $R\text{-}4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde durch Umkristallisation Aceton-Ether erhalten. Das Kristallwasser stammt wahrscheinlich aus dem Aceton. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.58$ (br. s, H_2O), 6.10–7.70 (m, arom.); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (CD_3CO , ext. H_3PO_4 , 27°C): $\delta = 24.48$ (d, $J(\text{P}-\text{Rh}) = 138.5$ Hz); das scharfe Dublett ändert sich zwischen –80 und 100°C nicht nennenswert. $\text{IR}(\text{CsI})$: $\nu = 3050$ (=CH), 1590 (C=C), 1090 (ClO_4), 815, 745, 700 cm^{-1} (arom.); korrekte Elementaranalyse.

[3] $R\text{-}4 \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$; Kristalldaten: $a = 23.556(14)$, $b = 24.965(13)$, $c = 19.113(13)$ Å, $V = 11240(10)$ Å 3 , $Z = 6$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.32$ g cm $^{-3}$, $\rho_{\text{gef.}} = 1.32(1)$ g cm $^{-3}$ (bei 16°C), $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.12$ cm $^{-1}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$ Å (Graphit-Monochromator), $F(000) = 4242$; 6276 gemessene Reflexe (Rigaku-Denki AFC-Diffraktometer, 40 kV, 200 mA), $T = 21 \pm 2$ °C, ω -29-Scan, $2.5^\circ < \theta < 55^\circ$, $0 \leq h \leq 30$, $0 \leq k \leq 32$, $0 \leq l \leq 24$; Schweratommethode, $R = 0.087$, $R_w = 0.071$ ($w = 1.0/\sigma^2(F_0)$) für 3275 beobachtete Reflexe ($|F_0| \geq 3\sigma(F_0)$) und 690 Parameter, restliche Elektronendichte (max.) = +0.71 e Å $^{-3}$. Aufgrund der Fehlordnung konnten die genauen Positionen der CH_2Cl_2 -Moleküle nicht gefunden werden. Alle numerischen Rechnungen wurden auf einem ACOS 900-Computer im Crystallographic Research Center, Institute for Protein Research, Osaka University, durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51181, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4] M. P. Anderson, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 4101.

[5] K. Toriumi, T. Ito, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori, *Acta Crystallogr. B* 38 (1982) 807.

[6] M. C. Hall, B. T. Kilbourn, K. A. Taylor, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2539.

Schwefelmonoxid als 4-Elektronen-Brückenligand im Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}_2\text{SO}]^{**}$

Von Ingo-Peter Lorenz*, Johannes Messelhäuser, Wolfgang Hiller und Klaus Haug

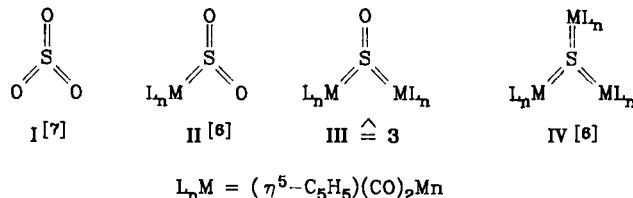
In freiem Zustand ist Schwefelmonoxid äußerst instabil; seine Komplexstabilisierung wurde erstmals von G. Schmid et al. und M. Höfner et al. beschrieben^[1]. Uns gelang nun die Synthese von **3**, des ersten SO-Komplexes mit symmetrischer SO-Brücke und sp^2 -hybridisiertem Schwefel (3z4e-System).

In Gegenwart des substitutionslabilen Solvenskomplexes **1a** wird Schwefelmonoxid in Lösung durch Thermoalyse von Thiiran-S-oxid **2** bei Raumtemperatur^[2] erzeugt und als in Lösung licht- und luftempfindliches, schwarz-violette, kristallines **3** abgesangen (ca. 10%); ergiebiger ist die Bestrahlung eines Gemisches aus dem Carbonyl(cyclopentadienyl)mangan-Komplex **1b** und **2** in Petrolether (ca. 30%)^[3].

Der Bildungsweg von **3** ist noch ungeklärt. Wir vermuten primäre Koordination von **2** an **1** zu einem instabilen Zwischenprodukt, das sich unter C_2H_4 - und L-Eliminierung sowie Anlagerung der Lewis-Säure $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}]$ in **3** umwandelt. Zusammensetzung und Struktur wurden durch Elementaranalyse, Massen-, $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und UV-Spektren sowie durch eine Röntgen-Strukturanalyse gesichert. Das FD-Massenspektrum zeigt das Molekülion bei m/z 400. Im IR-Spektrum (KBr) treten außer den C_5H_5 - und CO-Banden ($\nu(\text{CO}) = 2010$ s, 1995 m-s, 1948 vs, 1923 vs, 1908 w, cm^{-1} ; (Pantan): 2027 s, 2019 w,

[*] Priv.-Doz. Dr. I.-P. Lorenz, Dipl.-Chem. J. Messelhäuser, Dr. W. Hiller, Dipl.-Chem. K. Haug
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Höfler et al.^[1b] beschreiben die Oxidation des Sulfido-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}_2\text{S}]$ mit Luftsauerstoff zu **3**. Bis auf Farbe und Molmasse sind unsere Befunde mit den publizierten^[1b] nicht vereinbar; es spricht vieles dafür, daß **3** in Abhängigkeit vom Syntheseweg zwei Strukturisomere bilden kann, die sich durch die Elektronendonorfähigkeit der SO-Brücke unterscheiden (3z2e-System).

Eingegangen am 26. November,
in veränderter Fassung am 12. Dezember 1984 [Z 1089]

[1] a) G. Schmid, G. Ritter, T. Debaerdemaker, *Chem. Ber.* **108** (1975) 3008; b) M. Höfler, A. Baitz, *ibid.* **109** (1976) 3147; c) weitere Beispiele: L. Markó, B. Markó-Monostory, T. Madach, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **92** (1980) 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 226; K. S. Arulamby, K. K. Pandey, U. C. Agarwala, *Inorg. Chim. Acta* **54** (1981) L51; A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **234** (1982) 337; I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, *Z. Naturforsch. B* **39** (1984) 403; W. A. Schenck, J. Leibnner, C. Burschka, *Angew. Chem.* **96** (1984) 787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 806.

[2] B. Bonini, G. Maccagnani, G. Mazzanti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 431.

[3] Herstellung von **3**: Eine Lösung von 814 mg (4 mmol) **1b** und 304 mg (4 mmol) **2** in 250 mL Petrolether (60/90°C) wird 40 min in einer Photolyseapparatur bestrahlt, wobei die Farbe von gelb nach tiefviolet umschlägt. Nach Abfiltrieren von unlöslichen Bestandteilen und Abziehen des Solvens läßt sich **1b** im Hochvakuum durch Sublimation abtrennen. Aus dem Sublimationsrückstand wird analysenreines **3** durch Umkristallisation aus Petrolether bei -30°C erhalten; $F_p = 142^\circ\text{C}$ (Zers.).

[4] $P_{21/n}$, $Z = 8$; $a = 1403.4(3)$, $b = 1081.3(2)$, $c = 2044.8(4)$ pm, $\beta = 100.87(4)^\circ$, $V = 3047.5 \cdot 10^6$ pm 3 ; $\rho_{\text{ber.}} = 1.744$ g/cm 3 , $\theta = 3-24^\circ$ (Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, $T = -80^\circ\text{C}$). 4490 Reflexe gemessen, LP-Korrektur, empirische Absorptionskorrektur, direkte Methoden. Verfeinerung [2265 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$] aller Atomlagen mit anisotropen Temperaturparametern, Cyclopentadienyl-C-Atome isotrop; $R_1 = 0.053$, $R_2 = 0.056$, 298 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51128, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[5] Mn-Mn-Bindungen sind kürzer als 320 pm; vgl. I. Bernal, M. Creswick, W. A. Herrmann, *Z. Naturforsch. B* **34** (1979) 1353; W. A. Herrmann, B. Koumbouris, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **96** (1984) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 812.

[6] C. Barbeau, R. J. Dubey, *Can. J. Chem.* **51** (1973) 3684.

[7] R. J. Lovejoy, J. Colwell, G. D. Halsey, *J. Chem. Phys.* **35** (1962) 612.

[8] Der homologe Te-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}_2\text{Te}]$ ist bekannt; vgl. M. Herberhold, D. Reiner, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 59; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 10; W. A. Herrmann, C. Hecht, M. L. Ziegler, B. Balbach, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 686.

Spiroacetalbildung durch Carben(oid)-Einschiebungsreaktion: Synthese der Hauptkomponente des Sexuallockstoffs der Olivenfliege (*Dacus oleae*)**

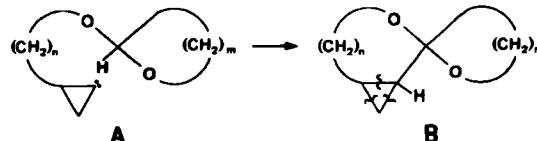
Von Udo H. Brinker*, Ali Haghani und Klaus Gomann

Die Spiroacetaleinheit ist ein häufig vorkommendes Strukturelement in Antibiotika und Insektenpheromonen^[2]. Wir stellen eine neue Strategie zur Synthese von Spiroacetalen^[3] vor, bei der eine intramolekulare C-H-Einschiebungsreaktion eines Cyclopropyliden(oids) (**A** \rightarrow **B**) der Schlüsselschritt ist. Die nachfolgende selektive Öffnung des Dreirings in **B** sollte Synthesen methylierter und (oder) ringerweiterter Spiroacetale ermöglichen.

[*] Priv.-Doz. Dr. U. H. Brinker, A. Haghani, K. Gomann

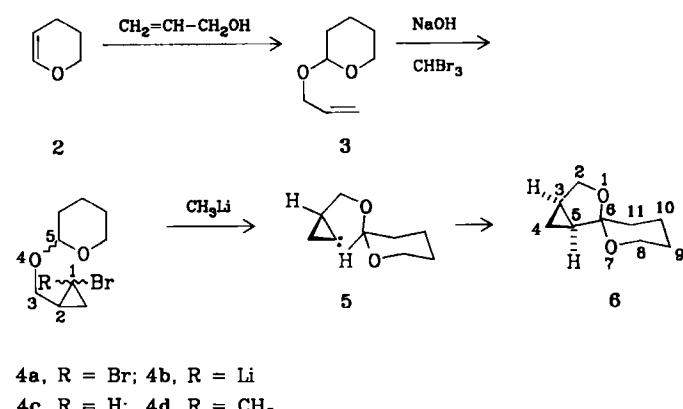
Abteilung für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

[**] Carben-Umlagerungen, 18. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. W. Dietrich, Priv.-Doz. Dr. H. Duddeck und Dr. M. Kaiser danken wir für 2D-¹H-NMR(NOESY und COSY)-Spektren von **6**, Dr. D. Müller für GC-MS-Bestimmungen. - 17. Mitteilung: [1].



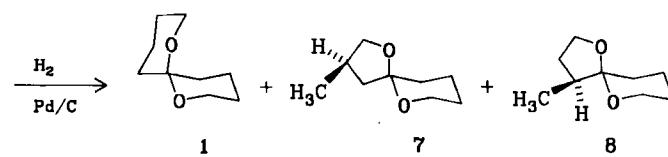
Zur Prüfung des Synthesekonzepts wählten wir 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecan **1**, den Prototyp einiger aus Naturprodukten isolierter Spiroacetale. **1** ist der Hauptbestandteil des Sexuallockstoffs der weiblichen Olivenfliege *Dacus oleae* (Gmelin); die biologische Aktivität des Racemats wurde durch Feldversuche bestätigt^[4].

Die Addition von Allylalkohol an 3,4-Dihydro-2H-pyran **2** in Gegenwart von Spuren von Salzsäure^[5] liefert das Acetal **3** (Ausbeute: 85%). Durch Phasentransfer-Katalyse erzeugtes Dibromcarben addiert sich an die Doppelbindung von **3**^[6] unter Bildung zweier Diastereomere **4a** (Verhältnis ca. 1:1, Ausbeute: 64%). Bei der Umsetzung von **4a** mit Methylolithium in Ether bei -75°C entsteht als Hauptprodukt das tricyclische Spiroacetal **6** (Ausbeute: (noch nicht optimiert): 20%)^[6], daneben die Bromcyclopropanverbindungen **4c** (Ausbeute: ca. 15%)^[6,7] sowie die methylierten Diastereomere **4d** (Ausbeute: ca. 5%). Der Tricyclus **6** ist das Produkt der intramolekularen Einschiebung des Cyclopropyliden(oids) in die tertiäre C-H-Bindung von **5**.



4a, R = Br; **4b**, R = Li

4c, R = H; **4d**, R = CH₃



Dreidings-Modelle zeigen, daß sich diese von zwei Sauerstoffatomen flankierte, „aktivierte“^[8] C-H-Bindung in einer für die Insertion günstigen Position befindet. Einschiebungen in C-H-Bindungen mit benachbartem Heteroatom (O^[9], N, S) unter Bildung eines Fünfrings sind bekannt^[8]. Verbindungen, die durch Insertion in die zu den Sauerstoffatomen α -ständigen sekundären C-H-Bindungen resultieren, werden laut Massenspektrum (GC-MS-Kopplung) des Rohgemisches nicht gebildet. Demnach ist **6** das einzige Produkt der Reaktion des Carben(oids) **5**^[10]. Die ausschließliche Bildung von **6**, in dem sich Cyclopropanring und Sauerstoffatom des Sechsringes auf der gleichen Seite befinden^[10], könnte darauf zurückzuführen sein, daß im Übergangszustand der Insertionsreaktion keine sterische Wechselwirkung der geminalen Dreiringprotonen an C-4 mit den Protonen an C-11 auftritt. Daneben dürfte sich auch eine intramolekulare Komplexierung in **4b** als