

- [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-4·2H₂O wurde durch Umkristallisation Aceton-Ether erhalten. Das Kristallwasser stammt wahrscheinlich aus dem Aceton. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.58 (br. s, H₂O), 6.10–7.70 (m, arom.); ³¹P{¹H}-NMR (CD₃)₂CO, ext. H₃PO₄, 27°C): δ = 24.48 (d, J(P–Rh) = 138.5 Hz); das scharfe Dublett ändert sich zwischen –80 und 100°C nicht nennenswert. IR (CsI): ν = 3050 (=CH), 1590 (C=C), 1090 (ClO₄), 815, 745, 700 cm^{–1} (arom.); korrekte Elementaranalyse.
- [3] R-4·1/2CH₂Cl₂; Kristalldaten: 1222, a = 23.556(14), b = 24.965(13), c = 19.113(13) Å, V = 11240(10) Å³, Z = 6, ρ_{ber.} = 1.32 g cm^{–3}, ρ_{gef.} = 1.32(1) g cm^{–3} (bei 16°C), μ(MoKα) = 4.12 cm^{–1}, λ(MoKα) = 0.71069 Å (Graphit-Monochromator), F(000) = 4242; 6276 gemessene Reflexe (Rigaku-Denki AFC-Diffraktometer, 40 kV, 200 mA), T = 21 ± 2°C, ω-2θ-Scan, 2.5° < θ < 55°, 0 ≤ h ≤ 30, 0 ≤ k ≤ 32, 0 ≤ l ≤ 24; Scheratommethode, R = 0.087, R_w = 0.071 (w = 1.0/σ²(F_o)) für 3275 beobachtete Reflexe (|F_o| ≥ 3σ(F_o)) und 690 Parameter, restliche Elektronendichte (max.) = +0.71 e/Å³. Aufgrund der Fehlordnung konnten die genauen Positionen der CH₂Cl₂-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.

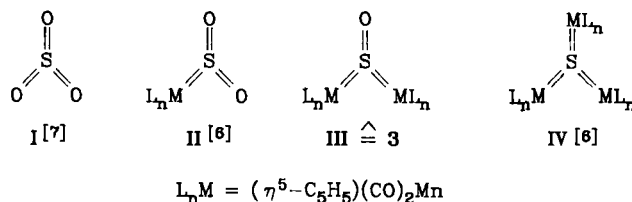
Schwefelmonoxid als 4-Elektronen-Brückenligand im Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SO}]^*$

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. Höfler et al. beschrieben^[1]. Uns gelang nun die Synthese von 3, des ersten SO-Komplexes mit symmetrischer SO-Brücke und sp²-hybridisiertem Schwefel (3z4e-System).

In Gegenwart des substitutionslabilen Solvenskomplexes 1a wird Schwefelmonoxid in Lösung durch Thermolyse von Thiiran-S-oxid 2 bei Raumtemperatur^[2] erzeugt und als in Lösung licht- und luftempfindliches, schwarz-violettes, kristallines 3 abgefangen (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 C₂H₄- 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-, ¹H-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 C₅H₅- und CO-Banden (ν(CO) = 2010 s, 1995 m-s, 1948 vs, 1923 vs, 1908 w, cm^{–1}; (Pentan): 2027 s, 2019 w,



1965 m, 1947 vs, cm^{–1}) drei weitere Absorptionen bei 1037 m, 475 w-m und 454 w, cm^{–1} auf, die den S=O- bzw. SMn₂-Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt auch bei –40°C (CDCl₃) nur ein Singulett bei δ = 4.77 für die Ringprotonen. Die tiefviolette Farbe von 3 wird der sehr intensiven Bande bei 18450 cm^{–1} im UV/VIS-Spektrum (¹A₁-¹B₂-Übergang im 4π-SMn₂-Gerüst, C_{2v}) zugeschrieben.

3 enthält nach einer Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse^[4] den SO-Liganden als 4e-Donor in symmetrischer Brückenposition (Abb. 1). Das S-Atom ist über zwei kurze Bindungen an die beiden Mn-Atome gebunden (Mn1–S 212.6(2), Mn2–S 212.1(2) pm); mit 150.4(4) pm ist der S–O9-Abstand nur unwesentlich länger als im freien Molekül. Die Bindungswinkel Mn1–S–Mn2 bzw. Mn1–S–O9 und Mn2–S–O9 betragen 130.78(7) bzw. 114.4(2) und 114.8(2)°; damit liegen die vier Atome des zentralen Bindungsgerüsts SOMn₂ exakt in einer Ebene. Der Mn1–Mn2-Abstand von 386.2(1) pm schließt eine bindende Wechselwirkung aus^[5]. Die paarweise gegeneinander verdrehten CO-Liganden bilden einen Diederwinkel von 34.8°.

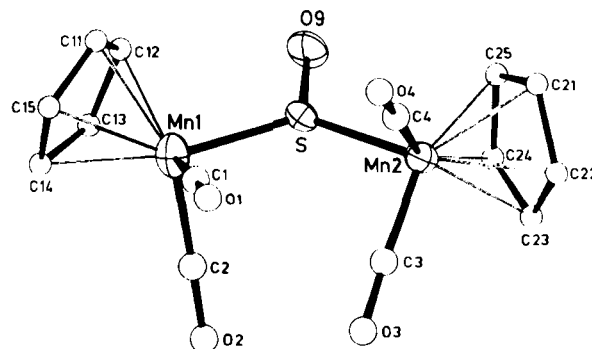
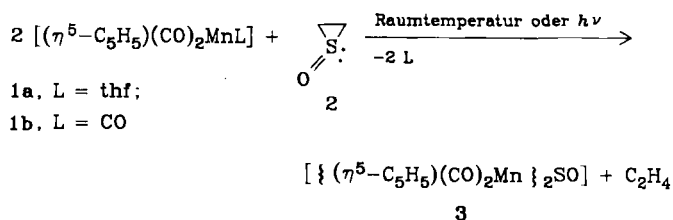


Abb. 1. Kristallstruktur von 3. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: S–O9 150.4(4), Mn1–S 212.6(2), Mn2–S 212.1(2), Mn1–C1 176.3(7), Mn1–C2 178.6(7), C1–O1 116.3(7), C2–O2 115.2(7); Mn1–S–Mn2 130.78(7), Mn1–S–O9 114.4(2), Mn2–S–O9 114.8(2), S–Mn1–C1 94.9(2), S–Mn1–C2 93.1(2), Mn1–C1–O1 177.5(6), Mn1–C2–O2 179.0(6). Die zwei unabhängigen Moleküle 3 zeigen innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Geometrie.

Aufgrund der trigonal-planaren Anordnung und der MnS-Doppelbindungsanteile ist 3 nicht als Organometall-Derivat von Sulfoxiden, sondern wegen der Isolobalbeziehung $\text{O} \leftarrow \sigma \rightarrow (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}$ als Derivat von Schwefeltrioxid I zu betrachten. Da auch im Komplex II^[6] trigonal-planare Schwefelumgebung vorliegt, kann eine isotype Reihe der bekannten Verbindungen I–IV formuliert werden.



[*] 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. Arulsamy, 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. Schenk, J. Leibner, 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 tiefviolett 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; Fp = 142°C (Zers.).
- [4] P₂/n, Z = 8; a = 1403.4(3), b = 1081.3(2), c = 2044.8(4) pm, β = 100.87(4)°, V = 3047.5 · 10⁶ pm³; ρ_{ber.} = 1.744 g/cm³, θ = 3–24° (MoKα-Strahlung, Graphitmonochromator, T = -80°C). 4490 Reflexe gemessen, LP-Korrektur, empirische Absorptionskorrektur, direkte Methoden. Verfeinerung [2265 Reflexe mit I > 3σ(I)] aller Atomlagen mit anisotropen Temperaturparametern, Cyclopentadienyl-C-Atome isotrop; R₁ = 0.053, R₂ = 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.

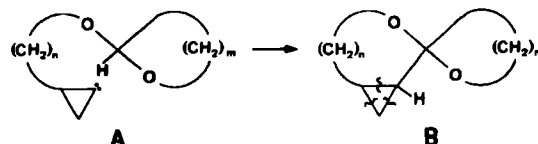
Spiroacetalbildung durch Carben(oid)-Einschiebungsreaktion: Synthese der Hauptkomponente des Sexuallockstoffs der Olivenfliege (*Dacus oleae*)**

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

Die Spiroacetalereinheit ist ein häufig vorkommendes Strukturelement in Antibiotica und Insektenpheromonen^[2]. Wir stellen eine neue Strategie zur Synthese von Spiroacetalen^[3] vor, bei der eine intramolekulare C-H-Einschiebungsreaktion eines Cyclopropyliden(oid)s (A → 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 I

[**] 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 Methyllithium 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(oid)s in die tertiäre C-H-Bindung von 5.

