

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*)**

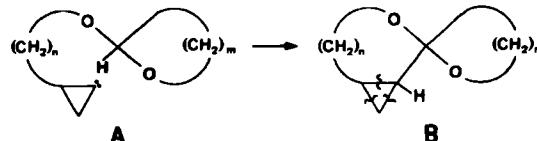
Von Udo H. Brinker*, Ali Haghani und Klaus Gomann

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

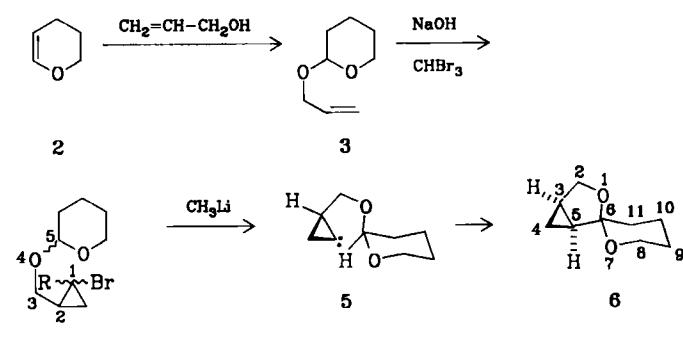
Abteilung für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

[**] 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].

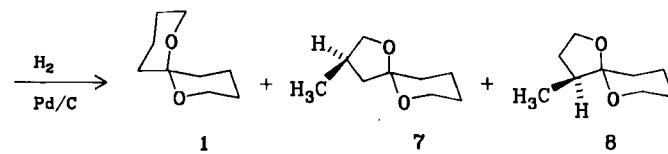


Zur Prüfung des Synthesekonzepts wählten wir 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecan **1**, den Prototyp einiger aus Naturprodukten isolierter Spiroacetale. **1** ist der Hauptbestandteil des Sexuallockstoffs der weiblichen Olivenfliege *Dacus oleae* (Gmelin); die biologische Aktivität des Racemats wurde durch Feldversuche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

günstig erweisen. Nach der Koordinierung des Lithiums durch die Sauerstoffatome in **4b** und anschließender LiBr-Abspaltung kann das erzeugte Carben(oid) **5** in die tertiäre C–H-Bindung einschieben.

Im Rohgemisch der Umsetzung von **4a** läßt sich IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch kein Allen nachweisen. Die zwei Sauerstoffatome in **5** scheinen also bei –75°C auch eine konkurrierende Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung zu verhindern^[9b, 11]. Dagegen wird bei der Reaktion von **4a** bei Raumtemperatur neben **6** ein Allen gebildet. **4c** und **4d** dürften durch Protonierung bzw. Methylierung von **4b** entstanden sein^[7]. Die Hydrierung^[12] von **6** (10% Pd auf Aktivkohle, CH₃OH, 5 bar H₂, 25°C) liefert 3- und 4-Methyl-1,6-dioxaspiro[4.5]decan **7** bzw. **8** (1.5:1) und den Naturstoff **1**^[5, 13] in 80% Gesamtausbeute (**7 + 8 : 1** = 1.75:1).

Eingegangen am 24. September,
in veränderter Fassung am 28. Dezember 1984 [Z 1007]

- [1] U. H. Brinker, M. Boxberger, *Angew. Chem.* 96 (1984) 971; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 974.
- [2] J. M. Brand, J. C. Young, R. M. Silverstein, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* 37 (1979) 1.
- [3] Neuere Synthesewege zu 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecan-Strukturen: a) P. Kocienski, C. L. Yeates, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3905; b) M. T. Crimmins, D. M. Bankaitis, *ibid.* 24 (1983) 4551; c) S. L. Schreiber, T. J. Sommer, *ibid.* 24 (1983) 4781; d) H. Redlich, B. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 412; e) R. E. Ireland, J. P. Daub, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1303; f) S. J. Danishefsky, W. H. Pearson, *ibid.* 48 (1983) 3865; g) S. H. Hessian, A. Ugolini, M. Therien, *ibid.* 48 (1983) 4427; h) R. Isaksson, T. Lilje fors, P. Reinholdson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 137; i) P. Kocienski, C. L. Yeates, *ibid.* 1984, 151; j) P. Kocienski, S. D. A. Street, *ibid.* 1984, 571; k) J. Godoy, S. V. Ley, B. Lygo, *ibid.* 1984, 1381.
- [4] R. Baker, R. Herbert, P. E. House, O. T. Jones, W. Francke, W. Reith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 52.
- [5] G. F. Woods, D. N. Kramer, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 2246.
- [6] Die Strukturen der neuen Verbindungen sind durch IR-, MS- und ¹H-NMR-Spektren gesichert; **6**: ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 6.3 (t, C-4), 14.6 (d, C-5), 20.3 (t, C-10), 25.4 (t, C-9), 25.5 (d, C-3), 31.0 (t, C-11), 61.6 (t, C-8), 68.0 (t, C-2), 105.0 (s, C-6). Korrekte Elementaranalysen liegen von **4a**, **6** und **7 + 8** vor.
- [7] Der relativ hohe Anteil (ca. 15%) an **4c** könnte wie folgt erklärt werden: Die Bromcyclopropanverbindungen **4c** können aus beiden diastereomeren Dibromcarbenaddukten **4a** entstehen. Bei der Umsetzung mit Methylolithium werden aus den Diastereomeren **4a** zwei diastereomere Carbinoide erzeugt. Von diesen scheint nur **5** die Insertionsreaktion einzugehen, denn das zu **6** diastereomere Spiroacetal wurde nicht gefunden [10]. Da bei dem anderen diastereomeren Carbenoid diese und auch andere Reaktionen offenbar nicht stattfinden, kann **4b** z. B. bei der wäßrigen Aufarbeitung fast ausschließlich zu **4c** protoniert werden.
- [8] Übersicht: K. G. Taylor, *Tetrahedron* 38 (1982) 2751.
- [9] a) M. S. Baird, *Chem. Commun.* 1971, 1145; b) K. G. Taylor, J. Chaney, J. C. Deck, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4163; c) J. Arct, L. Skattebøl, Y. Stenstrøm, *Acta Chem. Scand.* B37 (1983) 681.
- [10] Nicht beobachtet wird die Bildung des zu **6** diastereomeren Spiroacetals, das Cyclopropanring und Sauerstoffatom O-7 auf entgegengesetzten Seiten aufweist. Dieses Isomer würde aus der Reaktion des anderen Diastereomers **4a** mit Methylolithium resultieren. Die Unterscheidung dieser Verbindungen und die Zuordnung zur Struktur **6** beruht auf dem NOESY-Experiment. Das zu O-1 *endo*-ständige Proton an C-4 zeigt nur Korrelationssignale (cross-peaks) mit den Protonen des Dreirings und mit dem auf der gleichen Seite befindlichen Proton H-2. Für das andere Isomer würde dagegen ein noch deutlicherer Kern-Overhauser-Effekt für die Wechselwirkung H-4_{endo}-H-11 zu beobachten sein, da der Abstand zwischen diesen Protonen beträchtlich kürzer ist als der zwischen H-4_{endo} und H-2.
- [11] W. M. Jones, U. H. Brinker in A. P. Marchand, R. E. Lehr: *Pericyclic Reactions*, Bd. I, Academic Press, New York 1977, S. 169ff.
- [12] a) P. N. Rylander: *Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses*, Academic Press, New York 1979, S. 251ff; b) D. Büchle-Kalfass, M. Gagel, C. Hauschild, H. Musso, I. Rossnagel, C. Schreiber, *Isr. J. Chem.* 21 (1981) 190.
- [13] a) R. Fittig, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 17 (1884) 3012; b) H. Stetter, H. Rauhut, *Chem. Ber.* 91 (1958) 2543; c) R. E. Ireland, D. Häbich, *ibid.* 114 (1981) 1418; d) I. T. Kay, E. G. Williams, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5915; e) S. V. Ley, B. Lygo, *ibid.* 25 (1984) 113; f) Synthesen enantiomerenreiner 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecane **1**: H. Redlich, W. Francke, *Angew. Chem.* 96 (1984) 506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 519; g) K. Mori, T. Uematsu, H. Watanabe, K. Yanagi, M. Minobe, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3875.

NEUE BÜCHER

Kristallstruktur und chemische Bindung. Von A. Weiss und H. Witte. Verlag Chemie, Weinheim 1983. XI, 396 S., geb. DM 98.00. – ISBN 3-527-25612-1

Die vorliegende Monographie behandelt im Rahmen der klassischen deutschen Tradition zur Einteilung chemischer Grundfächer denjenigen Teil der „Physikalischen Chemie fester Stoffe“ (d. h. mit einem Minimum an Stoffen), welcher die Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften, Strukturen und chemischer Bindung darlegt. Dieser bisher fehlende und dringend notwendige Beitrag wendet sich an Studenten im zweiten Studienabschnitt, eignet sich aber auch vorzüglich für erfahrene Kollegen in Hochschule und Industrie, um sich grundlegende Informationen aus diesem Teil der Chemie anzueignen. Es wäre zu wünschen, daß sich das von hervorragenden Kenner der Materie geschriebene Buch auch in den Bestand der miniaturisierten „Bibliotheken“ junger Chemiker einschleichen würde, denn die Zukunft wird vor allem Grundkenntnisse gerade auf diesem Gebiet verlangen. – In der Diktion bewußt einfach gehalten, werden auf etwa 200 Seiten in sieben Abschnitten die wichtigsten Bereiche diskutiert, nämlich: Die Gitterenergie und deren Bedeutung für die Stabilität fester Stoffe; das Bändermodell für Metalle und Halbleiter; die Bedeutung der für Festkörper typischen kooperativen Eigenschaften und deren Zusam-

menhang mit Struktur und Bindung; die Bedeutung der Anisotropie in festen Stoffen; die Gitterdynamik; Defekte in festen Stoffen; Hochpolymere und amorphe Stoffe. – Vorangestellt sind zwei Kapitel über Grundlagen der Kristallographie und der chemischen Bindung. Es folgt ein sehr wichtiger Abschnitt, in dem auf 90 Seiten experimentelle Verfahren wie Beugung, Drehimpulsmethoden, Mößbauer-Spektroskopie, optische Methoden, Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie und Compton-Streuung beschrieben sind. In einem Anhang werden schließlich einige unabdingbare Daten und Relationen präsentiert; außerdem wird eine Strukturdiskussion am Beispiel des Minerals Olivin durchgeführt.

Eine straffe Einführung wie die vorliegende Monographie kann Wünschen der Fachkollegen nach Ergänzungen und Veränderungen der Schwerpunkte kaum entkommen. Einige seien genannt: (1) Der Unterschied von Gitter und Struktur muß definiert und ohne Kompromiß angewendet werden. (2) Die fundamentale Bedeutung der Symmetrie nicht nur für kristalline Stoffe kommt wesentlich zu kurz. (3) Von wichtigen experimentellen Methoden fehlt etwas über: Spezifische Wärme, Magnetismus, Magnetfelder, Leitfähigkeit, tiefe Temperaturen, hohe Drücke. (4) Ge- messen am Thema des Buches ist die stoffliche Basis sehr schmal, und auch die Auswahl an Strukturen vermittelt