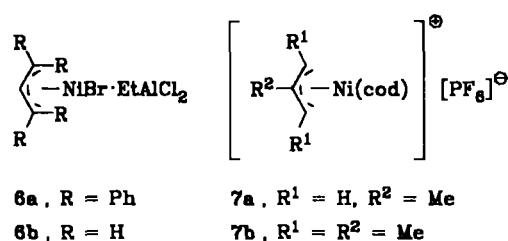


Bei Rutheniumkomplexen gibt es für eine derartige Isomerisierung kaum Präzedenzfälle^[15]. Dieses Reaktionsverhalten könnte jedoch für kationische Allylmetall-Komplexe typisch sein; z. B. könnten die Umwandlungen von **6** und **7**, über die *Bogdanović*^[1b] bzw. *Purdy* und *Tkatchenko*^[1c] berichteten, auf ähnliche Weise erklärt werden.



Eingegangen am 11. November 1984,
in veränderter Fassung am 25. Januar 1985 [Z 1068]

- [1] a) P. W. Jolly, G. Wilke: *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 2. Academic Press, New York 1975; b) B. Bogdanović, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 105; c) R. B. A. Purdy, I. Tkatchenko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 49; d) K. Sperling, Dissertation, Universität Bochum 1983; e) P. Grenouillet, D. Neibecker, I. Tkatchenko, *Organometallics* 3 (1984) 1130; f) D. Neibecker, M. Touma, I. Tkatchenko, *Synthesis* 1984, 1023.
- [2] P. Grenouillet, D. Neibecker, J. Poirier, I. Tkatchenko, *Angew. Chem.* 94 (1982) 796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 767.
- [3] H. Kurosawa, N. Asada, *Organometallics* 2 (1983) 251.
- [4] A. Sen, T. W. Lai, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 4035.
- [5] P. Grenouillet, D. Neibecker, I. Tkatchenko, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3189, zit. Lit.
- [6] Für alle Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.
- [7] Das ¹³C-NMR-Signal bei $\delta = 29$ überlappt mit den Signalen des Solvens Aceton.
- [8] O. Bailey, M. Stebler, U. Beck, A. Ludi, *Proc. 2nd Int. Conf. Chem. Platinum Group Metals*, Edinburgh, 1.-6. Juli 1984, Abstract D13.
- [9] T. V. Ashworth, M. J. Nolte, R. H. Reiman, E. Singleton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 937.
- [10] A. J. Deeming, S. S. Ullah, A. J. P. Domingos, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 2093.
- [11] T. V. Ashworth, A. A. Chalmers, E. Meintjes, H. E. Oosthuigen, E. Singleton, *Organometallics* 3 (1984) 1485.
- [12] T. W. Ashworth, E. Singleton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 705.
- [13] E. O. Sherman, Jr., P. R. Schreiner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 223.
- [14] B. Chaudret, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1739.
- [15] E. O. Sherman, M. Olson, *J. Organomet. Chem.* 172 (1979) C 13.

Katalytische Umwandlung von Sesquiterpenkohlenwasserstoffen an Alkalimetall/Aluminiumoxid-Kontakten

Von Roland Rienäcker* und Jürgen Graefe

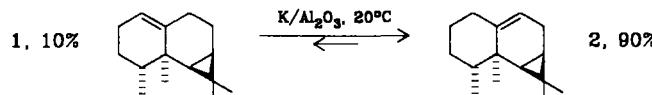
Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Aus der Vielzahl der zur basekatalysierten Olefinisomerisierung verwendeten Medien^[1] heben sich nach unseren Untersuchungen Alkalimetall/Aluminiumoxid-Katalysatoren insbesondere dadurch hervor, daß sie neue, selektive Umwandlungen cyclischer Sesquiterpenkohlenwasserstoffe bewirken können. In Abhängigkeit von der Struktur des Substrats, der Art des Katalysators und den Reaktionsbedingungen können dabei Verschiebungen von C=C-Bindungen, Dehydrierungen und Gerüstumlagerungen statt-

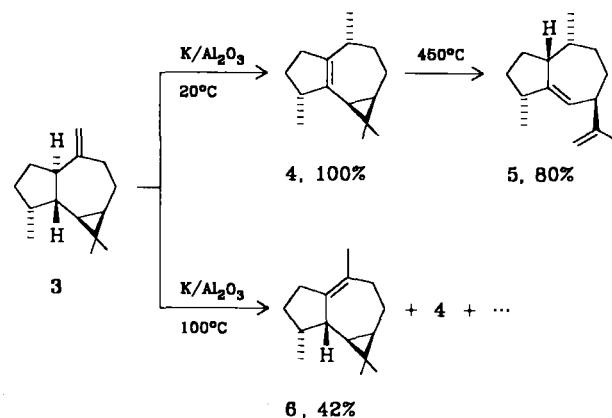
finden. In einigen Fällen bilden sich bisher unbekannte Verbindungen.

Aus der Vielzahl der von uns untersuchten Sesquiterpenkohlenwasserstoffe sollen hier am Beispiel von (+)-Calaren **1**, (+)-Aromadendren **3**, (+)- δ -Cadinen **7** und (+)-Longifolen **11** Möglichkeiten derartiger katalytischer Umwandlungen aufgezeigt werden.

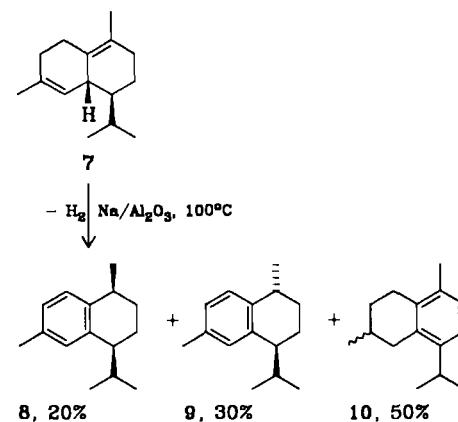
So unterliegt **1** in Gegenwart von K/Al₂O₃ bereits bei 20°C einer weitgehenden Isomerisierung zu (–)-Aristolen **2**, das damit erstmals auf einfache Weise zugänglich ist.



Aus **3** erhält man mit K/Al₂O₃, bei Raumtemperatur quantitativ den bislang nicht beschriebenen Kohlenwasserstoff (–)-**4**, der thermisch in (+)- γ -Gurjunen **5** umgewandelt werden kann^[5]. Führt man die Isomerisierung von **3** mit K/Al₂O₃ bei 100°C aus, erhält man neben **4** und anderen Isomeren 42% (+)-Leden **6**.



Bei der Behandlung von **7** mit Na/Al₂O₃ schließt sich der Isomerisierung eine Dehydrierung unter Bildung von (+)-*cis*-Calamenen **8**, (–)-*trans*-Calamenen **9** und dem Kohlenwasserstoff (+)-**10** an.

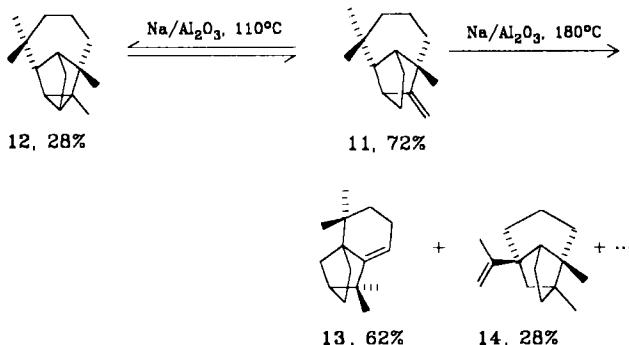


Erhitzt man **11** mit Na/Al₂O₃, stellt sich unterhalb von 140°C ein Gleichgewicht mit (+)-Longicyclen **12** ein. Bei höheren Temperaturen findet dann eine Gerüstumlagerung zu (–)-Isolongifolen **13**^[2], (–)-Alloisolongifolen **14**^[3,4] und anderen Kohlenwasserstoffen statt. So erhält man z. B. bei 180°C aus **11** ein Gemisch, das 62% **13** und 28% **14** enthält.

[*] Dr. R. Rienäcker, Dr. J. Graefe [+] Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

Postfach 011325, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

[+] Neue Adresse: Schering AG, Postfach 1540, D-4709 Bergkamen



Die Produkte wurden durch Vakuum-Feinfraktionierung an 1 m-Spaltrohrkolonnen in Reinheiten von über 99% erhalten und mittels $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR- und Massenspektroskopie sowie anhand der in Tabelle 1 angegebenen physikalischen Daten identifiziert.

Tabelle 1. Physikalische Daten von 1-14.

	n_{12}^{20}		α_D^{20}	
		gemessen		Literaturangaben
1	1.5050	+ 70.9	+ 69.1	[6]
2	1.5028	- 91.7	- 90.0	[6]
3	1.4965	+ 10.9	+ 10.7	[7]
4	1.4939	- 51.2	-	
5	1.5022	+ 142.0	+ 133.8	[8]
6	1.5050	+ 64.1	+ 48.4 [a]	[9]
7	1.5096	+ 99.2	+ 86.2	[10]
8	1.5228	+ 3.7	+ 41.3 [a]	[11]
9	1.5230	- 65.1	- 96.0 [a]	[12]
10	1.5285	+ 39.2	-	
11	1.5049	+ 44.2	+ 43.1	[13]
12	1.4931	+ 27.7	+ 31.3	[14]
13	1.4992	- 124.7	- 125.0 [b]	[15]
14	1.5009	- 34.4	- 40.6 [a]	[3]

[a] Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$. [b] Für optisch reines 13 berechnet.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten werden unter Argon, mit sauerstoff- und wasserfreien Lösungsmitteln und über NaAlEt_4 destillierten Substraten durchgeführt.

Zur Herstellung der Katalysatoren wird basisches Al_2O_3 (Alumina Woelm® B-Super I) im Vakuum (1 Torr) bei 200°C getrocknet und dann mit 2 bis 10 Gew.-% Natrium oder Kalium bis zum Erkalten kräftig gerührt. Man erhält gleichmäßig gefärbte, rieselfähige Pulver, die nicht pyrophor sind, sich aber bei Zutritt von Luft oder Wasser sofort entfärben und ihre Aktivität verlieren. $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ist hell- bis dunkelgrau, $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hell- bis tiefblau; die Farbintensität nimmt mit steigendem Alkalimetallgehalt deutlich zu.

Zur Isomerisierung oder Dehydrierung werden 5 bis 10 Gew.-% Katalysator zu den Sesquiterpenkohlenwasserstoffen gegeben und die Suspension unter den angegebenen Bedingungen mehrere Stunden kräftig gerührt. Der Verlauf der Reaktion wird gaschromatographisch bis zum Endpunkt verfolgt. Anschließend destilliert man die Reaktionsprodukte im Ölumpenvakuum vom Katalysator ab.

Abweichend davon werden bei der Umwandlung von 3 in 4 pro mol 3 200 mL *n*-Hexan und 400 g K/Al₂O₃ (10% K) zugegeben, nach Beendigung der Reaktion wird vom Katalysator abfiltriert und der Rückstand zweimal mit *n*-Hexan gewaschen.

Eingegangen am 14. November 1984,
ergänzt am 20. Februar 1985 [Z 1069]

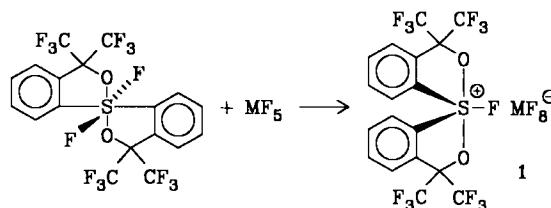
- [1] Zusammenfassung vgl. H. Pines, W. M. Stalick: *Base-Catalyzed Reactions of Hydrocarbons and Related Compounds*. Academic Press, New York 1977.
 - [2] Im Gegensatz zur säurekatalysierten Isomerisierung von 11 (Zusammenfassung vgl. S. Dev, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* 40 (1981) 49) weist das in Gegenwart von Na/Al₂O₃ hergestellte 13 ($[\alpha]_D^{20} = -134.3$) eine bedeutend höhere Enantiomerenreinheit auf. Wie wir zeigen konnten, hat enantiomerenreines 13 eine spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -159.9$.
 - [3] H. R. Shitole, P. Vyas, U. R. Navak, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2411.

- [4] H. R. Shitole, V. S. Dalavoy, V. B. Deodhar, U. R. Nayak, K. R. Acharya, S. S. Tavale, T. N. Guru Row, V. P. Kamat, S. K. Paknikar, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4739.
 - [5] R. Rienäcker, unveröffentlicht.
 - [6] P. Tesnelle, P. Teisseire, *Recherche* 17 (1969) 121.
 - [7] G. Büchi, S. W. Chow, T. Matsuura, T. L. Popper, H. H. Rennhard, M. Schach von Wittenau, *Tetrahedron Lett.* 1959, 14.
 - [8] C. Ehret, G. Ourisson, *Tetrahedron* 25 (1969) 1795.
 - [9] N. P. Kirgalow, *Zh. Obshch. Khim.* 19 (1949) 2127.
 - [10] V. Herrout, V. Sykova, *Tetrahedron* 4 (1958) 246.
 - [11] K. D. Croft, E. L. Ghisalberti, C. H. Hocart, P. H. Jefferies, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1977, 1267.
 - [12] N. H. Andersen, D. D. Sydal, C. Graham, *Tetrahedron Lett.* 1972, 903.
 - [13] U. R. Nayak, S. Dev, *Tetrahedron* 8 (1960) 42.
 - [14] U. R. Nayak, S. Dev, *Tetrahedron Lett.* 1963, 243.
 - [15] R. Ranganathan, S. Dev, *Tetrahedron* 26 (1970) 621.

Das Salz $(\text{CH}_3)_2\text{NSF}_4^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$ – Synthese und Stabilität eines einfachen pentakoordinierten Schwefel(vi)-Kations**

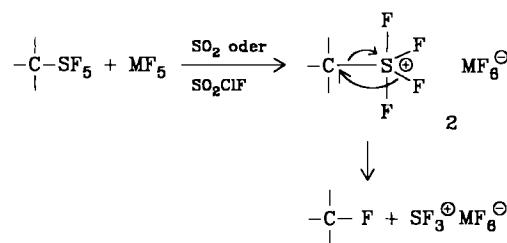
Von *Thomas Meier* und *Rüdiger Mews**

Während pentakoordinierte Phosphorane gut untersucht sind^[1,2], liegen kaum Hinweise über die isoelektronischen pentakoordinierten Schwefel(vi)-Kationen^[3-6] vor, die auch als „Persulfuranonium“⁻^[3,4] oder „Persulfonium“^{+[5,6]} Ionen bezeichnet wurden. Bisher sind nur die Salze **1a,b** mit einem derartigen Ion beschrieben worden^[5,6], der Chelatligand soll für seine Stabilität entscheidend sein^[4].



1a, M = P; 1b, M = As

Die *S*-Alkylsalze **2**^[3,4] konnten nur bei tiefen Temperaturen (–100 bis –40°C) NMR-spektroskopisch in Lösung nachgewiesen werden. Bei höheren Temperaturen zersetzen sie sich rasch.



Bei den zu **2** analogen Aminoderivaten wie **4** ist ein entsprechender Zerfall nicht möglich, zudem sollten Dialkylaminogruppen das kationische Zentrum stabilisieren. So reagiert **3¹⁷** mit AsF_5 in flüssigem SO_2 bei Raumtemperatur quantitativ zum außerordentlich stabilen Salz **4¹⁸**. Das aus **5¹⁹** erwartete Salz **6** mit einer Monoalkylaminogruppe

[*] Prof. Dr. R. Mews, Dipl.-Chem. T. Meier
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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