

Abb. 1. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von $\text{Nd}_2\text{O}_2(\text{O}_2)$. a) Umgebung von Nd (Bindungslängen in Å); b) annähernd würzelförmige Anordnung von O1 und O2. Mit O1 sind die peroxidischen, mit O2 die oxidischen O-Atome bezeichnet.

(Nd-O: $2 \times 2.586(2)$ Å). Die Abstände $\text{Nd}^{3+}\text{-O}^{2-}$ sind signifikant kürzer ($2 \times 2.343(1)$, $2.354(2)$, $2.380(3)$ Å).

Abbildung 1b verdeutlicht eine kristallchemische Besonderheit der Struktur: Sieben der acht Sauerstoff-Nachbarn eines Neodym-Ions sind an den Ecken eines nahezu regulären Würfels angeordnet, lediglich der achte Ligand ist (unter Bildung des O_2^{2-} -Ions) in Richtung einer Würfelkante von der Ecke weg verschoben. Die enge Beziehung zur Fluoritstruktur, die für ein hypothetisches Neodym(IV)-dioxid zu erwarten ist, wird unmittelbar deutlich. Das für letzteres aus den Ionenradien für Ce^{4+} und Pr^{4+} ^[8] extrapolierte reduzierte Volumen ist um etwa 9.7% geringer als das von $\text{Nd}_2\text{O}_2(\text{O}_2)$. Eine Umwandlung von $\text{Nd}_2\text{O}_2(\text{O}_2)$ in NdO_2 unter noch höheren Drücken als den hier angewendeten erscheint also möglich.

Eingegangen am 12. Juni 1987 [Z 2294]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

$\text{Nd}_2\text{O}_2(\text{O}_2)$: 12164-76-0 / Nd_2O_3 : 1313-97-9 / KO_2 : 12030-88-5.

[1] a) J. Sugar, J. Reader, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 2083; b) K. L. van der Sluis, L. J. Nugent, *ibid.* 60 (1974) 1927; c) L. J. Nugent, *Int. Rev. Sci. Inorg. Chem. Ser. Two* 7 (1975) 195.

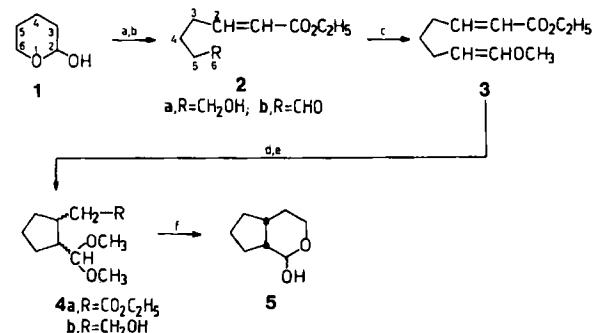
- [2] D. A. Johnson, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 20 (1977) 1.
- [3] D. M. Gruen, W. C. Koehler, J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 1475.
- [4] R. B. Nikodem, *Dissertation*, Virginia Polytechnic Institute 1969; *Diss.-Abstr. Int. B* 30 (1969) 2590.
- [5] a) A. J. Jacobsen, B. C. Tofield, B. E. F. Fender, *Proc. Rare Earth Res. Conf. 10th*, Carefree, AZ (USA) 1973, Vol. 1, S. 194; b) G. Brauer, H. Kristen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 456 (1979) 41.
- [6] K.-J. Range, R. Leeb, *Z. Naturforsch. B* 30 (1975) 889.
- [7] Kristallstrukturdaten: Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer, Mo K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, $T = 23$ °C; monoklin, Raumgruppe $C2/m$, $a = 6.6495(7)$, $b = 4.0173(3)$, $c = 6.5174(9)$ Å, $\beta = 98.11(1)$ °, $V = 172.36$ Å 3 , $\rho_{\text{ber}} = 6.79$ g cm $^{-3}$, $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 297.5$ cm $^{-1}$, 1785 gemessene Intensitäten, 1711 „beobachtet“ mit $I > 2\sigma(I)$, davon 1027 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.015$), ω -2θ-Scan, $\Delta\omega = 1.5 + 0.4 \tan \theta$, $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} = 1.22$, $-16 \leq h \leq +16$, $-2 \leq k \leq +9$, $-1 \leq l \leq +15$. Empirische Absorptionskorrektur über Ψ-Scans ausgewählter Reflexe. Schweratommethode, anisotrope Verfeinerung aller Atome (Programmsystem SDP 3.0), $R = 0.033$, $R_w = 0.045$ (einschließlich unbeobachteter Reflexe), $S = 1.86$, 19 Parameter, $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.7$ e/Å 3 . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturermittlung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52565, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [8] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 751.

Ein neuer Weg zu Cyclopantan-Derivaten: Eine Radikalkettenreaktion**

Von Klaus Weinges* und Wolfgang Sipos
Professor Hermann Schildknecht zum 65. Geburtstag gewidmet

Diene, deren Doppelbindungen sich wegen Substituenten-Einflüssen in der Reaktivität unterscheiden, können bei der Solvomercurierung und anschließenden Reduktion mit komplexen Bor- oder Zinnhydriden in einer Radikalkettenreaktion eine intramolekulare Cyclisierung eingehen^[1-3]. Wir fanden jetzt, daß bei der Umsetzung von 8-Methoxy-2,7-octadiensiäureethylester 3 mit Quecksilberacetat in Gegenwart von Calciumoxid und Methanol sowie anschließender Reduktion mit NaBH_4 in 90% Ausbeute ein Gemisch der Cyclopantan-Derivate *cis*-4a und *trans*-4a im Verhältnis 8:2 entsteht (Schema 1).

Als Ausgangsverbindung zur Herstellung von 3 verwendeten wir käufliches 2-Hydroxytetrahydropyran 1, das als



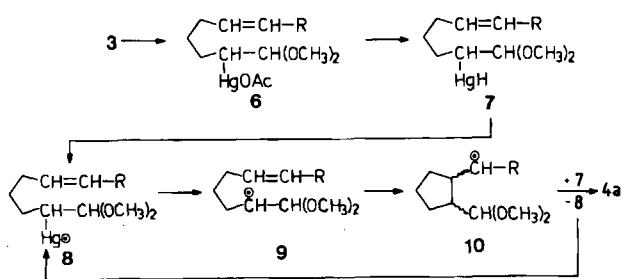
Schema 1. a) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ in DMF, 90°C, 12 h. - 65% 2a.
 b) $\text{pyH}^+\text{ClCrO}_4^-$ in CH_2Cl_2 , Raumtemperatur, 2 h. - 95% 2b. c) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{CH}_2\text{OCH}_3]\text{Cl}$ mit $t\text{BuOK}$ in THF zur Lösung von 2b in THF tropfen, Rückfluß, 1 h. - 68% 3. d) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ und CaO in MeOH , Raumtemperatur, 2 h. - NaBH_4 , 0°C, 5 min. - 90% 4a. e) LiAlH_4 in THF, Rückfluß, 1 h. - 72% 4b. f) 2N HCl , mit Ether ausschütteln. - 70% 5.

[*] Prof. Dr. K. Weinges, Dipl.-Chem. W. Sipos
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Land Baden-Württemberg (Forschungsschwerpunkt Nr. 35) gefördert.

Halbacetal in einer Wittig-Reaktion mit Ethoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran zu **2a** umgesetzt werden kann. Oxidation der dabei entstandenen CH₂OH-Gruppe von **2a** mit Pyridiniumchlorochromat führt zum Aldehyd **2b**. In einer zweiten Wittig-Reaktion mit Methoxymethylen-triphenylphosphoran erhält man aus **2b** in guter Ausbeute **3**. Aus optisch aktiven, C-3-, C-4- oder C-5-substituierten 2-Hydroxytetrahydropyranen lassen sich analog optisch aktive, substituierte 8-Methoxy-2,7-octadiensäureethylester herstellen. Diese sind von besonderem Interesse, da die Chiralitätszentren die Stereoselektivität der anschließenden Cyclisierung beeinflussen sollten.

Unter den für die Cyclisierung in Schema 1 angegebenen Reaktionsbedingungen greift im Mercurierungsschritt Methanol als intermolekulares Nucleophil an, so daß das Acetal **6** entsteht (Schema 2). Durch Umsetzung von **6** mit NaBH₄ soll nach Untersuchungen über die intermolekulare C-C-Verknüpfung^[4-7] das Alkylquecksilberhydrid **7** gebildet werden, das durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms in das labile Alkylquecksilber-Radikal **8** übergeht. **8** zerfällt spontan in das Kohlenstoff-Radikal **9** und Quecksilber. Durch intramolekulare C-C-Verknüpfung entsteht aus **9** das Cyclisierungsprodukt **10**. Die Funktion des Wasserstoff-Donors, der das Radikal **10** als **4a** abfängt, bevor es eine Polymerisation einleiten kann, übernimmt das Alkylquecksilberhydrid **7**. Dadurch wird das labile Alkylquecksilber-Radikal **8** wieder freigesetzt, und eine Radikalkettenreaktion tritt ein. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **4a** ließ sich entnehmen, daß die Reaktion mit 80% *cis*-Stereoselektivität abläuft.



Schema 2. Mechanismus der Radikalkettenreaktion, die zur Bildung von 4a führt. R = CO₂C₂H₅.

Die Cyclisierungsreaktion ist aus mehreren Gründen von Interesse. Aus **4a** lässt sich über die Reduktion zu **4b** und anschließende Säurespaltung der Acetalgruppe von **4b** direkt das *cis*-1-Hydroxy-octahydrocyclopenta[*c*]pyran **5** erhalten, das das Kohlenstoff-Grundgerüst der natürlichen Iridoide darstellt^[8]. Demnach sollte es möglich sein, aus entsprechenden optisch aktiven Startverbindungen enantiomerenreine Iridoide herzustellen. Wie außerdem aus der Struktur von **4a** ersichtlich ist, kann durch einfache Reaktionen aus **4a** ein neues Dien hergestellt werden. Weitere Cyclisierungen würden dann zu Polycyclopentanen führen, einer Substanzklasse, zu der die natürlichen Di- und Triquinane gehören^[9].

Eingegangen am 19. Juni 1987 [Z 2303]

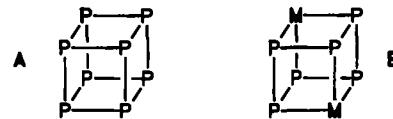
- [1] Y. Matsuka, M. Kodama, S. Ito, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4081.
 - [2] S. Danishesky, S. Chakalamannil, B.-J. Uang, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 2231.
 - [3] Übersicht: B. Giese, *Angew. Chem.* 97 (1985) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 553.
 - [4] G. M. Whitesides, J. San Filippo, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 6611.
 - [5] C. L. Hill, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 870.

- [6] M. Devaud, *J. Organomet. Chem.* 220 (1981) C27.
 - [7] B. Giese, G. Kretzmar, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3160.
 - [8] Übersicht: J. M. Bobbitt, K.-P. Segebarth in A. R. Battersby, W. I. Taylor (Hrsg.): *Cyclopentanoid Terpene Derivatives*, Vol. 1, Dekker, New York 1969, S. 1.
 - [9] Übersicht: L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* 119 (1984) 84.

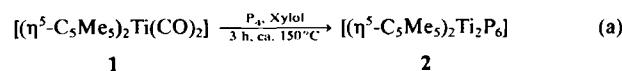
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}_2\text{P}_6]$, ein verzerrtes Dimetallaphosphacuban**

Von Otto J. Scherer, Herbert Swarowsky,
Gotthelf Wolmershäuser, Wolfgang Kaim und
Stephan Kohlmann*

Denkt man sich im unbekannten kubischen $P_8 A^{[1]}$ die Ecken einer Raumdiagonale durch Übergangsmetall-Komplexfragmente M ersetzt, gelangt man zum cubanartigen M_2P_6 -Strukturtyp **B**.



Die Cothermolyse von 1 und weißem Phosphor (P_4) ergibt in ca. 20% Ausbeute 2. 2 bildet rotbraune, an der Luft



handhabbare Kristalle, die in Pentan mäßig, in Benzol, Toluol und Dichlormethan gut löslich sind.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz, 293 K, C_6D_6 , TMS int.) von **2** beobachtet man ein Singulett bei $\delta = 2.60$, das heißt in einem Bereich, der deutlich von dem der Tri-peldecker-Sandwichkomplexe **3** [$\delta(\mathbf{3a}) = 0.47$ (sept)^[2,3], $\delta(\mathbf{3b}) = 0.54$ (sept)^[3], $\delta(\mathbf{3c}) = 1.32$ (s)^[3]] abweicht. Noch



a, M = Mo (28 Valenzelektronen (VE)),
b, M = W (28 VE), **c**, M = V (26 VE)

ausgeprägter sind die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen bei den $^{31}\text{P}(\text{H})\text{-NMR}$ -Daten (80.82 MHz, CH_2Cl_2 , 85 proz. H_3PO_4 ext.): 2: 386.7 (s), 3a: -315.6 (s)^[2,3], 3b: -338.2 (s)^[3], 3c: 164.9 (s, $W_{1/2} = 540 \text{ Hz}$ ^[3]). Im Massenspektrum (EI-MS, 70 eV, 40°C) ist P_2 -Eliminierung zu beobachten: m/z 552 (M^+ , 89%), 490 ($M^+ - \text{P}_2$, 100%), 124 (P_4^+ , 10%), 62 (P_2^+ , 22%) sowie weitere Linien.

Cyclovoltammetrisch^[4] läßt sich das neutrale 24-VE-System **2** leicht oxidieren (irreversibel, $E_{\text{pa}} = 0.70 \text{ V}$) und reduzieren (ideal reversible Ein-Elektronen-Reduktion, $\Delta E = 60 \text{ mV}$, $E_{\text{red}} = -1.31 \text{ V}$). Redoxpotentialdifferenz (ca. 2.0 V)

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. H. Swarowsky,
Dr. G. Wolmershäuser [†]

Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Str. 2a, D-6750 Kaiserslautern

Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Priv.-Doz. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. S. Kohlmann
 Institut für Anorganische Chemie der Universität

Institut für Anorganische
Niederurseler Hang, D-6

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Promotions-