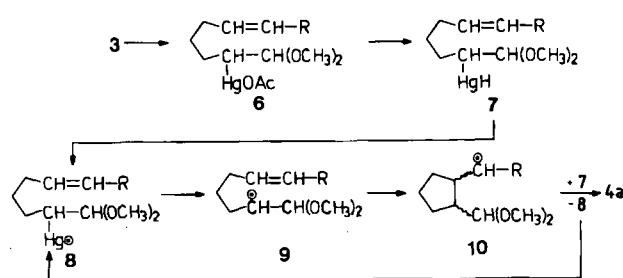


Halbacetal in einer Wittig-Reaktion mit Ethoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran zu **2a** umgesetzt werden kann. Oxidation der dabei entstandenen CH_2OH -Gruppe von **2a** mit Pyridiniumchlorochromat führt zum Aldehyd **2b**. In einer zweiten Wittig-Reaktion mit Methoxymethylen-triphenylphosphoran 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 NaBH_4 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 $^1\text{H-NMR}$ -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. $\text{R} = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

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]

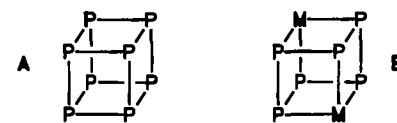
- [1] Y. Matsuka, M. Kodama, S. Ito, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4081.
- [2] S. Danishefsky, S. Chakalamannil, B.-J. Uang, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 2231.
- [3] Übersicht: B. Giese, *Angew. Chem.* 97 (1985) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 553.
- [4] G. M. Whitesides, J. San Filippo, *J. Am. 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.

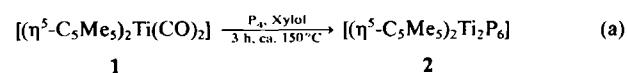
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}_2\text{P}_6]$, ein verzerrtes Dimetallaphosphacuban**

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**.

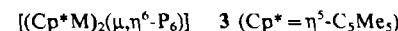


Die Cothermolyse von **1** und weißem Phosphor (P_4) ergibt in ca. 20% Ausbeute **2**. **2** bildet rotbraune, an der Luft



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 Trippeldecker-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, $\text{M} = \text{Mo}$ (28 Valenzelektronen (VE)),
b, $\text{M} = \text{W}$ (28 VE), **c**, $\text{M} = \text{V}$ (26 VE)

ausgeprägter sind die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen bei den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (80.82 MHz, CH_2Cl_2 , 85proz. H_3PO_4 ext.): **2**: 386.7 (s), **3a**: -315.6 (s)^[2,3], **3b**: -338.2 (s)^[3], **3c**: 164.9 (s, $W_{1/2} = 540$ 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, $E_{\text{pa}} = 0.70$ V) und reduzieren (ideal reversible Ein-Elektronenreduktion, $\Delta E = 60$ mV, $E_{\text{red}} = -1.31$ V). Redoxpotentialdifferenz (ca. 2.0 V)

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

Fachbereich Chemie der Universität

Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Priv.-Doz. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. S. Kohlmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität

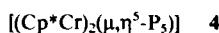
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[†] Röntgenstrukturanalyse.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für H. S.) gefördert.

und Energie der optischen Anregung (längstwelliges Bandmaximum als Schulter bei $430\text{ nm} \pm 2.88\text{ eV}$) weisen hier deutlich größere Unterschiede auf als bei den Tripeldeckerkomplexen 3 mit planarem Mitteldeck (Differenzen von $0.2\text{--}0.4\text{ V}$ bzw. $\text{eV}^{[3]}$). Dies ist wohl auf eine relativ große Strukturänderung beim Übergang vom kristallographisch belegten Grundzustand zum ersten elektronisch angeregten Zustand zurückzuführen.

Das 25-VE-Anion von **2** ist ESR-spektroskopisch gut charakterisierbar. Der *g*-Faktor des bei Raumtemperatur nicht aufgespaltenen Spektrums beträgt 1.9967 und liegt damit im für Ti^{111} gefundenen Bereich^[5]. Aus Computer-Simulationen kann für die $^{47,49}\text{Ti}$ -Kopplung eine obere Grenze von 6 Gauß abgeschätzt werden, was mit Delokalisierung in einem gemischtvalenten System in Einklang ist (vgl. dazu 4^[6] sowie $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-H})_2\text{TiCp}_2]^{9[5,7]}$). Bei tiefer



Temperatur beobachtet man im Lösungs-ESR-Spektrum des 25-VE-Anions von **2** eine Kopplung des ungepaarten Elektrons mit sechs äquivalenten ^{31}P -Kernen. Die für eine Kopplung zu ^{31}P nur sehr geringe Aufspaltung von 3.8 Gauß ist wieder in Einklang mit einem weit überwiegenden Metallcharakter des einfach besetzten Molekülorbitals; die Parallelen zum 27-VE-Komplex **4** machen eine zumindest teilweise Einebnung des P_6 -Rings wahrscheinlich. Die ESR-Befunde stützen eine Formulierung mit höherwertigem Titan und reduziertem P_6 -Ring. Sinnvolle Alternativen für das 25-VE-Anion sind: planarer P_6^{4+} -Ring (vgl. dazu $\text{M}_4\text{P}_6^{[8]}$) und Ti in den Oxidationsstufen II und III oder gewellter P_6^{4+} -Ring und $\text{Ti}^{III}/\text{Ti}^{IV}$.

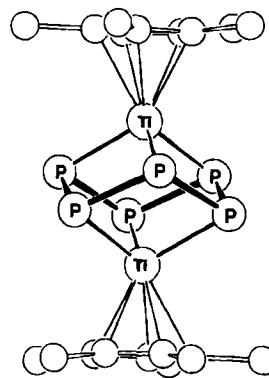


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall (der Übersichtlichkeit halber ist nur eine Orientierung wiedergegeben). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]. P-P: 2.217(17)-2.251(16), P-Ti: 2.358(11)-2.375(13), Ti-Cp*_{centr.}: 2.00, P-Ti-Cp*_{centr.}: 106.1(6)-106.9(7), P-Ti-P: 97.3(4)-98.5(4), Ti-P-P: 77.0(5)-78.5(5), Ti-Ti-Cp*_{centr.}: 179.1.

Die Röntgenstrukturanalyse^[9] lässt als Gerüst von 2 ein verzerrtes Ti_2P_6 -Cuban erkennen, das man sich auch aus einem P_6 -Ring (Sesselkonformation) und zwei Cp^*Ti -„Hauben“ zusammengesetzt vorstellen kann (Abb. 1). Sieht man 2 als ein Titanpolyphosphid-Derivat mit μ,η^3,η^3 -Koordination des P_6 -Rings an, dann ergeben sich folgende Formalladungen: *cyclo-P₆⁶⁻* (isoelektronisch mit *cyclo-S₆*), $C_5Me_5^+$ und Ti^{4+} . Diese Betrachtungsweise lässt eine interessante Analogie zur μ,η^3,η^3 -*cyclo-P₆⁶⁻*-Teilstruktur von Th_2P_11 ^[10] erkennen. Die Mittelwerte der P-P-Abstände (2.23 Å) sowie der PPP-Winkel (105.9°) im P_6 -Ring

von **2** unterscheiden sich nur geringfügig von denen des *cyclo-P₆⁶⁺*-Teils in Th_2P_{11} ^[10]. Sie lassen sich auch gut mit denen in orthorhombischem schwarzem Phosphor^[11], *cyclo-(PPh)₆* (Sesselform)^[12], den sesselförmigen P_6 -Ringen von Re_6P_{13} (Teilstruktur)^[13] sowie bestimmten MP_3 -Polyphosphiden^[14] (z. B. SnP_3 ^[15]) vergleichen. Für kubisches P_8 wurde ein P-P-Abstand von 2.26–2.31 Å berechnet^[1]. Die Ti-P-Bindungen (Mittelwert = 2.36 Å) sind bei **2** noch kürzer als bei Titanpolyphosphiden^[14].

Beim Versuch, P_8 aus 2 und zwei Moläquivalenten PX_3 ($X = Cl, Br$) zu synthetisieren, entsteht zwar bereits bei Raumtemperatur Cp^*TiX_3 ; im löslichen Anteil konnten ^{31}P -NMR-spektroskopisch bislang aber nur geringe Mengen an unumgesetztem PX_3 nachgewiesen werden.

Arbeitsvorschrift

700 mg (1.9 mmol) **1** [16] und 240 mg (1.9 mmol) P_4 werden in 40 mL Xylool 3 h unter Rückfluß gerührt (IR-Kontrolle, ^{31}P -NMR-Spektrum: Nur Signal von **2**). Anschließend werden ca. 30 mL Xylool abdestilliert, die verbleibende Lösung mit ca. 5 g Kieselgel (Merck, 60, 0.063–0.200 mm; Aktivitätsstufe II) verrührt und im Ölumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Dieses Substanzgemisch wird auf eine mit Kieselgel/Pentan gefüllte Säule ($d = 2$ cm, $l = 40$ cm) aufgetragen. Mit Pentan wird überschüssiges P_4 , mit Pentan/Toluol (5/1) eine rotbraune Fraktion eluiert, die – nach Entfernen des Lösungsmittels (Ölumpenvakuum) – aus siedendem Toluol umkristallisiert, beim Abkühlen auf ca. -20°C 98 mg **2** (Ausbeute: 19%) ergibt. Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 7. Juli 1987 [Z 2337]

[1] Neueste theoretische Untersuchungen: E. A. Halevi, H. Bock, B. Roth, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4376; G. Trinquier, J.-P. Daudey, N. Komiha, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7210; R. Ahlrichs, S. Brode, C. Ehrhardt, *ibid.* 107 (1985) 7260; K. Raghavachari, R. C. Haddon, J. S. Binkley, *Chem. Phys. Lett.* 122 (1985) 219; M. W. Schmidt, M. S. Gordon, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4503.

[2] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 97 (1985) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 351.

[3] O. J. Scherer, J. Schwalb, H. Swarovsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Groß, *Chem. Ber.*, im Druck.

[4] 1,2-Dichlorethan, 0,1 M Bu_4NClO_4 gegen SCE, 100 mV s⁻¹.

[5] B. A. Goodman, J. B. Raynor, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 13 (1970) 135.

[6] O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Groß, *Angew. Chem.* 98 (1986) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 363.

[7] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* 80 (1968) 398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 386.

[8] H.-P. Abicht, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 519 (1984) 7; H. G. von Schnering, T. Meyer, W. Höhle, W. Schmettow, U. Hinze, W. Bauhofer, G. Kliche, *ibid.*, im Druck.

[9] 2: Die zentrosymmetrischen Moleküle sind fehlgeordnet. Die beiden gleich populierten Anordnungen unterscheiden sich lediglich in der Orientierung der P_6 -Ringe (Abstände und Winkel sind weitgehend identisch) relativ zu den Cp^* -Ringen (ca. 40° um die Metall-Metall-Achse gegeneinander verdreht). Die schlechte Kristallqualität bedingt die geringe Zahl beobachteter Reflexe, die relativ hohen R -Werte sowie die großen thermischen Parameter der C-Atome. Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.387(2)$, $b = 10.615(3)$, $c = 8.348(2)$ Å, $\alpha = 102.30(2)$, $\beta = 112.76(2)$, $\gamma = 101.174(2)$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.443$ g cm⁻³. 1718 unabhängige Reflexe ($Mo_K\alpha$, $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$), davon 1133 beobachtet mit $F_0^2 \geq 2.0\sigma(F_0)$. 170 Parameter, $R = 0.099$, $R_w = 0.094$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52609, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

[10] H. G. von Schnerring, M. Wittmann, R. Nesper, *J. Less Common Met.* 76 (1980) 213.

[11] A. Brown, S. Rundqvist, *Acta Crystallogr.* 15 (1965) 684.

[12] J. J. Daly, *J. Chem. Soc. A* 1966, 428.

[13] R. Rühl, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 466 (1980) 171; R. Guérin, M. Potel, M. Sergent, *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 1335.

[14] Beispieleweise D. E. C. Corbridge: *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, New York 1974.

[15] J. Gullman, O. Olofsson, *J. Solid State Chem.* 5 (1972) 441.

[16] D. J. Sikora, K. J. Moriarty, M. D. Rausch, *Inorg. Synth.* 24 (1986) 152.