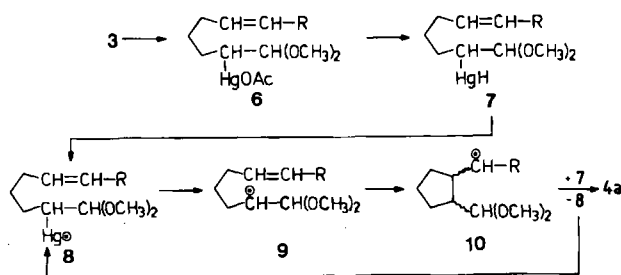


Halbacetal in einer Wittig-Reaktion mit Ethoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran zu **2a** umgesetzt werden kann. Oxidation der dabei entstandenen CH_2OH -Gruppe von **2a** mit Pyridiniumchlorochromat führt zum Aldehyd **2b**. In einer zweiten Wittig-Reaktion mit Methoxymethylen-triphenylphosphoran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

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-octahydrocyclopent[*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]

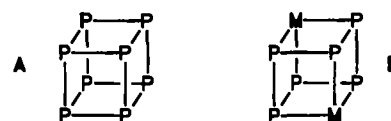
- [1] Y. Matsuka, M. Kodama, S. Ito, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4081.
 [2] S. Danishefsky, S. Chakalamannil, B.-J. Uang, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 2231.
 [3] Übersicht: B. Giese, *Angew. Chem.* 97 (1985) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 553.
 [4] G. M. Whitesides, J. San Filippo, *J. Am. Chem.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

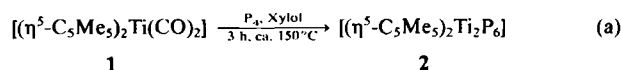
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}_2\text{P}_6]$, ein verzerrtes Dimetallaphosphacuban**

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 Coothermolyse 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 ^1H -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 Tripeldeckersandwichkomplexe **3** [$\delta(\text{3a}) = 0.47$ (sept)^[2,3], $\delta(\text{3b}) = 0.54$ (sept)^[3], $\delta(\text{3c}) = 1.32$ (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 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -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, $W_{1/2} = 540 \text{ Hz}^{[3]}$). Im Massenspektrum (EI-MS, 70 eV, 40°C) ist P_2 -Eliminierung zu beobachten: m/z 552 (M^+ , 89%), 490 ($\text{M}^+ - \text{P}_2$, 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, $E_{\text{ox}} = 0.70 \text{ V}$) und reduzieren (ideal reversible Einelektronenreduktion, $\Delta E = 60 \text{ mV}$, $E_{\text{red}} = -1.31 \text{ V}$). Redoxpotentialdifferenz (ca. 2.0 V)

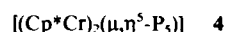
[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. H. Swarowsky, Dr. G. Wolmershäuser [*]
 Fachbereich Chemie der Universität
 Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern
 Priv.-Doz. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. S. Kohlmann
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Röntgenstrukturanalyse.

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

und Energie der optischen Anregung (längstwelliges Bandenmaximum als Schulter bei 430 nm \pm 2.88 eV) weisen hier deutlich größere Unterschiede auf als bei den Tripel-deckerkomplexen 3 mit planarem Mitteldeck (Differenzen von 0.2–0.4 V bzw. 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^{III} gefundenen Bereich^[5]. Aus Computer-Simulationen kann für die ^{47,49}Ti-Kopplung eine obere Grenze von 6 Gauß abgeschätzt werden, was mit Delokalisation in einem gemischtvalenten System in Einklang ist (vgl. dazu 4^[6] sowie [Cp₂Ti(μ-H)₂TiCp₂]^{⊖(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 ³¹P-Kernen. Die für eine Kopplung zu ³¹P nur sehr geringe Aufspaltung von 3.8 Gauß ist wieder in Einklang mit einem weit überwiegenen Metallcharakter des einfach besetzten Molekülorbitals; die Parallelen zum 27-VE-Komplex 4 machen eine zumindest teilweise Einebnung des P₆-Rings wahrscheinlich. Die ESR-Befunde stützen eine Formulierung mit höherwertigem Titan und reduziertem P₆-Ring. Sinnvolle Alternativen für das 25-VE-Anion sind: planarer P₆[⊖]-Ring (vgl. dazu M₄P₆^[8]) und Ti in den Oxidationsstufen II und III oder gewellter P₆[⊖]-Ring und Ti^{III}/Ti^{IV}.

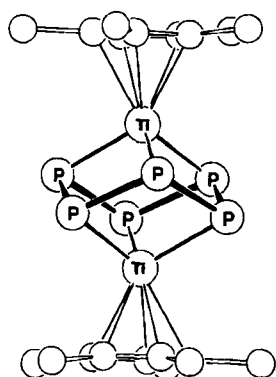


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall (der Übersichtlichkeit halber ist nur eine Orientierung wiedergegeben). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P-P 2.217(17)–2.251(16), P-Ti 2.358(11)–2.375(13), Ti-Cp_{centr.} 2.00, P...Ti 2.867(12)–2.906(12), Ti...Ti 3.187(4); P-P-P 105.1(6)–106.9(7), P-Ti-P 97.3(4)–98.5(4), 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 Ti₂P₆-Cuban erkennen, das man sich auch aus einem P₆-Ring (Sesselform) und zwei Cp*Ti-„Hauben“ zusammengesetzt vorstellen kann (Abb. 1). Sieht man 2 als ein Titanpolyphosphid-Derivat mit μ,η³,η³-Koordination des P₆-Rings an, dann ergeben sich folgende Formalladungen: *cyclo*-P₆[⊖] (isoelektronisch mit *cyclo*-S₆), C₅Me₅[⊖] und Ti⁴⁺. Diese Betrachtungsweise läßt eine interessante Analogie zur μ,η³,η³-*cyclo*-P₆[⊖]-Teilstruktur von Th₂P₁₁^[10] erkennen. Die Mittelwerte der P-P-Abstände (2.23 Å) sowie der PPP-Winkel (105.9°) im P₆-Ring

von 2 unterscheiden sich nur geringfügig von denen des *cyclo*-P₆[⊖]-Teils in Th₂P₁₁^[10]. Sie lassen sich auch gut mit denen in orthorhombischem schwarzem Phosphor^[11], *cyclo*-(PPh)₆ (Sesselform)^[12], den sesselförmigen P₆-Ringen von Re₅P₁₃ (Teilstruktur)^[13] sowie bestimmten MP₃-Polyphosphiden^[14] (z. B. SnP₃^[15]) vergleichen. Für kubisches P₈ 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, P₈ aus 2 und zwei Moläquivalenten PX₃ (X = Cl, Br) zu synthetisieren, entsteht zwar bereits bei Raumtemperatur Cp*TiX₃; im löslichen Anteil konnten ³¹P-NMR-spektroskopisch bislang aber nur geringe Mengen an unumgesetztem PX₃ nachgewiesen werden.

Arbeitsvorschrift

700 mg (1.9 mmol) 1 [16] und 240 mg (1.9 mmol) P₄ werden in 40 mL Xylol 3 h unter Rückfluß gerührt (IR-Kontrolle, ³¹P-NMR-Spektrum: Nur Signal von 2). Anschließend werden ca. 30 mL Xylol abdestilliert, die verbleibende Lösung mit ca. 5 g Kieselgel (Merck, 60, 0.063–0.200 mm; Aktivitätsstufe II) verrührt und im Ölpumpenvakuum 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 P₄ mit Pentan/Toluol (5/1) eine rotbraune Fraktion eluiert, die – nach Entfernen des Lösungsmittels (Ölpumpenvakuum) – 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. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Groß, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [4] 1,2-Dichlorethan, 0.1 M Bu₄NClO₄ 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. Hönlé, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 519 (1984) 7; H. G. von Schnering, T. Meyer, W. Hönlé, W. Schmettow, U. Hinze, W. Bauhofer, G. Kliche, *ibid.*, im Druck.
- [9] 2: Die zentrosymmetrischen Moleküle sind fehlgeordnet. Die beiden gleich populierte Anordnungen unterscheiden sich lediglich in der Orientierung der P₆-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 P1, *a* = 8.387(2), *b* = 10.615(3), *c* = 8.348(2) Å, α = 102.30(2), β = 112.76(2), γ = 101.74(2)°, *Z* = 1, ρ_{ther} = 1.443 g cm⁻³. 1718 unabhängige Reflexe (Mo_{Kα}, 3° < 2θ < 50°), davon 1133 beobachtet mit *F*_o² > 2.0σ(*F*_o²). 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 Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] H. G. von Schnering, 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] Beispielsweise 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.