

- 871

$[(Ru_4(CO)_{12}(\mu_4-\eta^2-C_2R_2)]^{[7]}$ bekannt, doch bilden sie sich völlig anders, und es werden keine instabilen Alkine stabilisiert. Eine ähnliche Clustererweiterungsreaktion von $[Fe_3(CO)_9(RC\equiv CR)]$ mit dem Komplex $[CpRh(CO)_2]$ zu $[CpRhFe_3(CO)_9(RC\equiv CR)]$ wurde von Vahrenkamp et al. gefunden^[8]; der Aufbau eines Alkinliganden durch C-C-Bindungsknüpfung fand dort aber nicht statt.

Die Spaltung und Bildung von Alkinliganden, die an Cluster koordiniert sind, hat in letzter Zeit große Aufmerksamkeit gefunden^[9].

Eingegangen am 25. Februar 1988 [Z 2634]

CAS-Registry-Nummern:

1: 94621-00-8 / 2: 12129-77-0 / 3: 114396-74-6.

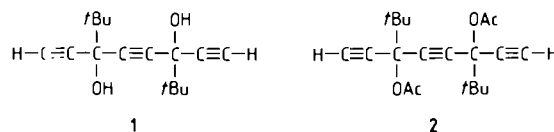
- [1] W. J. Middleton, US-Pat. 2831835 (1958); *Chem. Abstr.* 52 (1958) 14658f; J. Hecklen, V. Knight, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 2484; L. Kevan, P. Hamlet, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 2255; G. Bieri, J.-P. Stadelmann, F. Thommen, J. Vogt, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 357; G. Bieri, A. Schmelzer, L. Åsbrink, M. Jonsson, *Chem. Phys.* 49 (1980) 213.
- [2] D. Lentz, I. Brüdgen, H. Hartl, *Angew. Chem.* 97 (1985) 115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 119.
- [3] *Arbeitsvorschrift*: 200 mg (0.42 mmol) **1** und 150 mg (0.6 mmol) **2** werden in 100 mL *n*-Pentan in einem 100 mL Photoreaktor (Philips Hochdruckquecksilberdampflampe HPK 125W, Pyrexglas) 60 min bestrahlt. Die Reaktionslösung wird über eine ca. 5 cm hohe Schicht Kieselgel 60 (Woelm 63–200 µm) filtriert. Mit *n*-Pentan wird unumgesetztes **1** eluiert. Elution mit CH_2Cl_2 ergibt **3**. Die Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in *n*-Pentan gelöst und bei $-20^\circ C$ kristallisiert. Ausbeute: 118 mg (41%) tiefbraune bis schwarze Kristalle, die sich oberhalb $142^\circ C$ zersetzen; MS (80 eV): m/z 676 (M^+), 648 ($[M-CO]^+$), 620 ($[M-2CO]^+$), 592 ($[M-3CO]^+$), 564 ($[M-4CO]^+$), 536 ($[M-5CO]^+$), 508 ($[M-6CO]^+$), 490 ($[M-7CO]^+$), 452 ($[M-8CO]^+$), 424 ($[M-9CO]^+$); Hochauflösung des Molekülion-Peaks: ber. 675.8064, gef. 675.8048; IR (*n*-Pentan): $\tilde{\nu}$ = 2070.2 (vs), 2061.0 (s), 2040.6 (m), 2026.2 (vs), 2016.0 (vs), 2004.0 (w), 1999.2 (w), 1993.6 (w), 1983.6 (vw), 1967.6 (vw), 1959.0 (w), 1926.0 (vw), 1900.8 (vw) cm^{-1} ; ^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , $CFCl_3$, ext. als Standard): δ = -22.1 ; 1H -NMR (CD_2Cl_2 , $\delta(CHDCl_2)$ = 5.35): δ = 1.80.
- [4] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 1.
- [5] Zur Kristallstrukturuntersuchung geeignete Kristalle von **3** wurden durch Kristallisation aus *n*-Pentan bei $-20^\circ C$ erhalten. Monoklin, $P2_1/c$, a = 1642.7(5), b = 1938.8(4), c = 1558.1(6) pm, β = $99.61(3)^\circ$, Z = 8; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.83 $g\ cm^{-3}$; R = 0.078 ($MoK\alpha$, λ = 71.07 pm, 10 792 Reflexe, davon 8569 mit $I > 2\sigma(I)$, anisotrope Temperaturfaktoren, keine H-Atomlagen, 650 verfeinerte Parameter, empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS von D. Stuart und N. Walker [10]). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 047, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] R. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, S. W. Sankey, *J. Organomet. Chem.* 193 (1980) C1; B. F. G. Johnson, J. W. Kelland, J. Lewis, A. L. Mann, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 547.
- [7] B. F. G. Johnson, J. Lewis, K. T. Schorpp, *J. Organomet. Chem.* 91 (1975) C13.
- [8] H. Vahrenkamp, Vortrag bei der 21. GdCh-Hauptversammlung, Berlin 1987.
- [9] A. D. Clauss, J. R. Shapley, C. N. Wilker, R. Hoffmann, *Organometallics* 3 (1984) 619, zit. Lit.: D. Nuel, F. Dahan, R. Mathieu, *ibid.* 4 (1985) 1436.
- [10] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 158.

Oxidative Kupplung von racemischem und von optisch aktivem 3,6-Di-*tert*-butylocta-1,4,7-triin-3,6-diol

Von Fumio Toda*, Jyōji Okada und Koji Mori

Über Unterschiede im Reaktionsverhalten racemischer und optisch aktiver Monomere bei der Oligomerisation und Polymerisation ist bislang wenig berichtet worden. Ei-

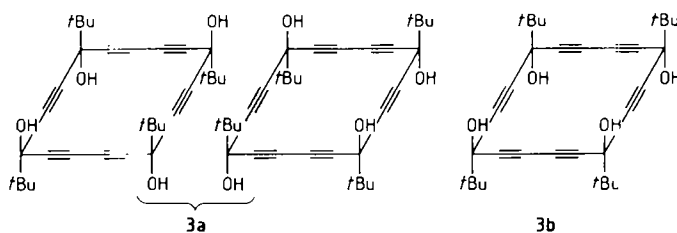
nes der wenigen Beispiele ist der Befund, daß die Ringgröße von Macroliden, die durch Oligomerisation nach kationischer Ringöffnung von 6,8-Dioxabicyclo[3.2.1]octan-7-on entstehen, davon abhängt, ob das Edukt racemisch oder optisch aktiv vorliegt^[1]. Wir fanden nun sehr drastische Unterschiede im Reaktionsverhalten von racemischem und optisch aktivem 3,6-Di-*tert*-butylocta-1,4,7-triin-3,6-diol **1** bei der oxidativen Kupplung.



Schema 1. **a**, racemisch; **b**, (–)-Form; **c**, (+)-Form.

Racemisches **1** (= **1a**) wurde aus Pivalinsäuremethylester und Natriumacetylid in flüssigem Ammoniak nach einer Methode synthetisiert, die kein *meso*-Isomer liefert^[2]. Zur Trennung der Enantiomere wurde mit Brucin komplexiert^[3,4]. Man hielt eine Lösung von 7.8 g (32 mmol) **1a** und 12.5 g (32 mmol) Brucin in 190 mL Aceton 12 h bei Raumtemperatur. Dabei entstanden 15.1 g farblose Nadeln (Fp = $183-184^\circ C$) eines 1:1-Komplexes aus (–)-**1** (= **1b**) und Brucin. Zersetzung mit verdünnter Salzsäure lieferte **1b** mit 94% *ee*, anschließende Umkristallisation aus Ether/Petrolether 1.8 g optisch reines **1b** [100% *ee*, Ausbeute 46%, Fp = $112-113^\circ C$, $[\alpha]_D = -16.0$ (c = 0.3, THF)]. Die optische Reinheit von **1b** wurde über das Diacetat **2b** (Schema 1) [Fp = $105-107^\circ C$, $[\alpha]_D = -7.2$ (c = 0.5, THF)] 1H -NMR-spektroskopisch in $CDCl_3$ mit $Eu(hfc)_3$ als chiraalem Verschiebungsreagens bestimmt.

1 wurde nach der Methode von Eglinton et al.^[5] oxidativ gekuppelt: Eine Lösung von 1 g (4.1 mmol) **1a** und 12.2 g (61 mmol) $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ in 170 mL Pyridin wurde 4 h bei $55^\circ C$ und weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die übliche Aufarbeitung^[5] ergab ein Produktgemisch, das mit Aceton versetzt 0.31 g farblose Prismen eines 1:4-Komplexes aus optisch inaktivem cyclischem Dimer **3** und Aceton lieferte (Ausbeute 21%, Fp > $300^\circ C$), der beim Erhitzen im Vakuum in **3** überging. Die cyclische Struktur



von **3** wird durch dessen IR-Spektrum nahegelegt, das keine $C\equiv C-H$ -Valenzschwingungen zeigt. Ein Massenspektrum des Hexadecahydrierungsprodukts **4** (**3** ist zur Messung thermisch zu labil) erwies indirekt **3** als Dimer. An Pd/C werden – wahrscheinlich aus sterischen Gründen – ausschließlich die Dieneinheiten von **3** hydriert; unter den gleichen Bedingungen wird **1** zu **5** hydriert. **3** bildet nicht nur mit Aceton, sondern auch mit Ethanol, 2-Propanol, 1-Butanol, Dimethylformamid und Pyridin 1:4-Einschlußkomplexe. Nach Abtrennen von **3** aus dem Produktgemisch verblieb ein öliger Rückstand.

Zur Zeit fehlt ein direkter Nachweis dafür, ob **3** als Racemat **3a** oder als *meso*-Isomer **3b** vorliegt. Für das *meso*-Isomer spricht jedoch, daß optisch aktives **1** kein cycli-

[*] Prof. Dr. F. Toda, J. Okada, K. Mori
Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering
Ehime University
Matsuyama 790 (Japan)