

gen^[12], so sind die C-P-C-Winkel von **7** um durchschnittlich 4.4° auf 85.6° verkleinert, was eine Aufweitung der P-C-P-Winkel auf 94.4° zur Folge hat; die exocyclischen P-C-C-Bindungswinkel betragen 122.2°. Die mittlere P-C-Bindungslänge im Würfel beträgt 1.881 Å und hat die gleiche Größenordnung wie in 1,3-Diphosphacyclobutanen^[10].

Arbeitsvorschrift

7: 3.50 g (35.0 mmol) **5** [13] werden unverdünnt in einem zuvor ausgeheizten Druck-Schlenkrohr unter Argon-Atmosphäre 65 h bei 130 °C magnetisch gerührt. Das rote, zähflüssige Reaktionsgemisch wird in 10 mL Pentan gelöst, in einen Rundkolben pipettiert und bei 25 °C/10⁻² Torr eingedampft. Bei der Kugelrohrdestillation des Rückstands (10 h bei 155 °C (Otentemperatur)/10⁻² Torr) fällt 7 bereits kristallin an; von einem ölichen Begleitprodukt [14] wird es durch Umkristallisieren aus *n*-Pentan abgetrennt. Ausbeute 280 mg (8%) blaßgelbe, würfelförmige Kristalle vom Fp = 241 °C [15].

Eingegangen am 14. März,
ergänzte Fassung am 5. Mai 1989 [Z 3232]

CAS-Registry-Nummern:

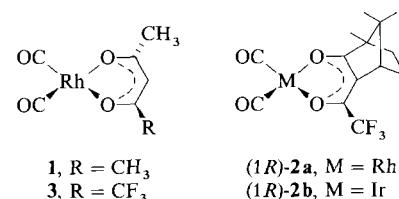
5, 78129-68-7; 7, 121097-72-1; Begleitprodukt 121124-85-4.

- [1] Zusammenfassung: M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1485.
- [2] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 737.
- [3] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* **98** (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 644; P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, Y.-H. Tsai, E. Raabe, C. Krüger, M. Regitz, *Chem. Ber.* **121** (1988) 637.
- [4] P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 764.
- [5] A. R. Barron, A. H. Cowley, *Angew. Chem.* **99** (1987) 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 907.
- [6] R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 907.
- [7] **7:** MS(70 eV): *m/z* [%] 400 [M^+ , 71], 331 [$M^+ - (H_3C)_3CC$, 5%], 300 [$M^+ - (H_3C)_3CCP$, 7], 262 [$M^+ - 2(H_3C)_3CC$, 76], 231 [$M^+ - (H_3C)_3CCP - (H_3C)_3CC$, 10], 200 [$M^+ - 2(H_3C)_3CCP$, 11], 169 [$M^+ - 2(H_3C)_3CCP - P$, 100], 162 [$M^+ - (H_3C)_3CCP - 2(H_3C)_3CC$, 12], 131 [$M^+ - 2(H_3C)_3CCP - (H_3C)_3CC$, 24], 100 [$M^+ - 3(H_3C)_3CCP$, 25]. Herrn Dr. R. Graf, Fachrichtung Organische Chemie der Universität Saarbrücken, danken wir für die Aufnahme.
- [8] PANIC-Simulationsprogramm, Firma Bruker, Karlsruhe.
- [9] Bekannt ist z. B. die Cycloaddition von **5** an Cyclobutadiene und Azete: J. Fink, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* **98** (1986) 265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 280; U.-J. Vogelbacher, M. Ledermann, T. Schach, G. Michels, U. Hees, M. Regitz, *ibid.* **100** (1988) 304 bzw. **27** (1988) 272.
- [10] G. Becker, W. Massa, O. Mundt, R. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **485** (1982) 23, zit. Lit.; R. Appel, C. Casser, F. Knoch, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2693.
- [11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 724, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 3889; Synthese: P. Eaton, T. Cole, *ibid.* **86** (1964) 3157.
- [13] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, Z. *Naturforsch. B* **36** (1981) 16; zur Herstellung größerer Mengen eignet sich die verbesserte Vorschrift von W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1645.
- [14] Hierbei handelt es sich vermutlich ebenfalls um ein Tetramer von **5** (korrekte Elementaranalyse), wie die Zahl der jeweiligen NMR-Resonanzen erkennen lässt: ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 0.83, 1.14, 1.41, 1.45 (*t*Bu); ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 32.9, 55.4, 173.3, 177.8 (Ring-C); ³¹P-NMR (80.8 MHz, CDCl₃): δ = -242.5, -155.7, 82.4, 87.7.
- [15] Anmerkung bei der Korrektur (5. Mai 1989): Zur Cyclooligomerisierung von **5** mit (η^4 -1-Methylnaphthalin)(η^6 -toluol)eisen siehe auch die Arbeit von D. Hu, H. Schäufele, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **101** (1989) 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 900. Mittlerweile ist auch ein Tetraphospho-tetrasilacuban bekannt geworden: M. Baudler, G. Scholz, K.-F. Tebbe, M. Fehér, *ibid.* **101** (1989) 352 bzw. **28** (1989) 339.

Eindimensionale Metallketten in chiraler Umgebung – Kristallstruktur von helicalem Bis(dicarbonylrhodium(I))-3,3'-hexafluoroglutaryl-bis-(1R)-campherat **

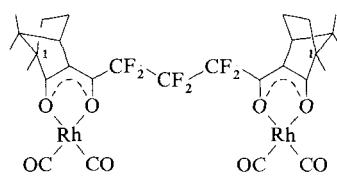
Von Volker Schurig*, Hans Gaus, Peter Scheer, Leonhard Walz und Hans Georg von Schnering

Vierfach-koordinierte quadratisch-planare d⁸-Übergangsmetallverbindungen, z. B. Dicarbonylrhodium(I)-2,4-pentandionat **1**^[11] oder K₂[Pt(CN)₄]Cl_{0.32}(H₂O)_{2.6}^[21], sind im festen Zustand zur Bildung eindimensionaler Metallketten befähigt^[22]. Wie schon früher gezeigt, können *chirale* β -Diketonate als Liganden der inneren Koordinationssphäre der d⁸-Metall-Ionen Rh^I oder Ir^I das Ausmaß und die Art der molekularen Stapelung bestimmen. So kristallisiert enantiomerenreines Dicarbonylrhodium(I)-3-(trifluoracetyl)-(1R)-campherat (**1R**)-**2a** ohne molekulare Stapelung als gelber Festkörper, während das entsprechende Racemat (**1R**/**1S**)-**2a** dunkle dichroitische Kristalle bildet, in denen die Rhodiumatome in einer eindimensionalen Metallkette paarweise alternierend an $[(1R-1R-1S-1S)]_\infty$ -konfigurierte Liganden gebunden sind^[3, 4].



Das Konzept der Strukturkontrolle durch chirale Liganden wurde später zur Konstruktion einer hochgeordneten Kolumnarstruktur mit eindimensionaler $[\text{Rh}-\text{Rh}-\text{Ir}-\text{Ir}]_\infty$ -Metallkette im Festzustand durch einfaches Vermischen der Quasi-Enantiomere des gelben (**1S**)-**2a** und des gelben (**1R**)-**2b** zum schwarzen Quasi-Racemat angewendet^[5, 6].

Wir haben nunmehr zweikerniges Bis(dicarbonylrhodium(I))-3,3'-hexafluoroglutaryl-bis-(1R)-campherat **4** synthetisiert. In dieser Verbindung sind zwei quadratisch-planare Rhodium(I)-Einheiten über eine kurze Perfluoralkylbrücke verknüpft.



Im Gegensatz zu den gelben Enantiomeren **2a** und **2b** sind die Kristalle von homochiralem **4** (mit jeweils gleichem Chiralitätssinn der Camphateinheiten) dunkel, was auf die Bildung einer Kolumnarstruktur hindeutet. Eine Röntgenstrukturanalyse von **4**^[7] zeigte unerwartete Ergebnisse

[*] Prof. Dr. V. Schurig, H. Gaus, Dipl.-Chem. P. Scheer
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Dr. L. Walz, Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
D-7000 Stuttgart

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk gefördert.

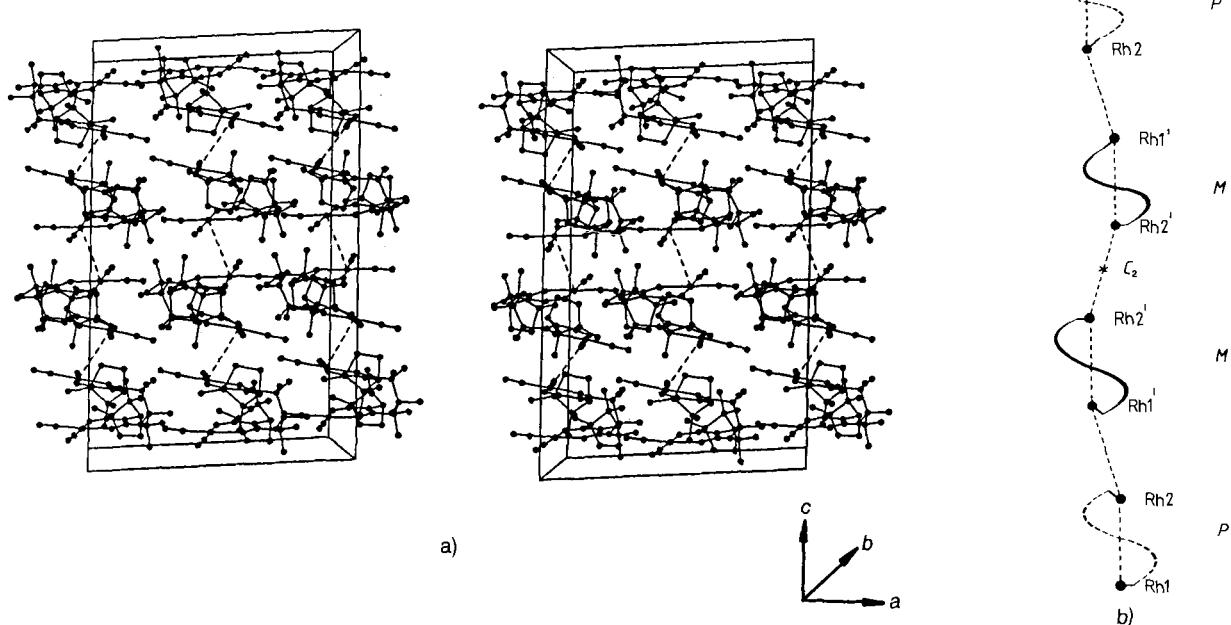


Abb. 1. a) Stereozeichnung der Struktur von **4** im Kristall; b) idealisierte Anordnung von **4** in der eindimensionalen Metallkette.

(Abb. 1): Zweikerniges **4** ist – entgegen der Erwartung – nicht an der Verbrückung getrennter Stapel beteiligt, sondern beide Rhodiumatome sind in eine einzige eindimensionale Metallkette inkorporiert. Dies bedingt eine verdrillte helicale Konformation von **4** im festen Zustand. Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige zweikernige Komplexe **4**, die sich durch entgegengesetzten Schraubensinn ihrer helicalen Konformationen unterscheiden ($\text{Rh1}-\text{Rh2}(+)-(P)$ und $\text{Rh1}'-\text{Rh2}'(-)-(M)$) und die sich in der eindimensionalen Metallkette paarweise mit der repetitiven Sequenz

$\cdots[\cdots \text{Rh1}-\text{Rh2}(P)\cdots \text{Rh1}'-\text{Rh2}'(M)\cdots \text{Rh2}'-\text{Rh1}'(M)\cdots \text{Rh2}-\text{Rh1}(P)\cdots]\cdots$

anordnen (Abb. 1b). Da alle Rhodiumatome von homochiralen, (*1R*)-konfigurierten Campherateinheiten umgeben sind, treten als Folge von *Stereoisomerie im Festzustand* die energetisch unterschiedlichen Diastereoisomere (*1R*)-*P*-(*1R*) und (*1R*)-*M*-(*1R*) (Abb. 2) auf^[8]. Deshalb sind die eindimensionalen Metallketten durch zwei unterschiedliche intramolekulare Metall-Metall-Abstände ($\text{Rh1}-\text{Rh2}(P)$: 3.419 Å; $\text{Rh1}'-\text{Rh2}'(M)$: 3.313 Å) und durch drei unterschiedliche intermolekulare Metall-Metall-Abstände ($\text{Rh2}\cdots\text{Rh1}'(P/M)$: 4.191 Å; $\text{Rh2}'\cdots\text{Rh2}'(M/M)$: 3.373 Å und $\text{Rh1}\cdots\text{Rh1}'(P/P)$: 3.693 Å) charakterisiert. Offensichtlich tritt eine viel stärkere Wechselwirkung zwischen zwei (*M*)-Komplexen als zwischen zwei (*P*)-Komplexen und nur eine sehr geringe Metall-Metall-Wechselwirkung zwischen einem (*P*)- und einem (*M*)-Komplex auf. Trotz der hohen sterischen Anforderung der bicyclischen Campherateinheiten sind die Rh-Rh-Abstände vergleichbar mit denen im planaren Dicarbonylrhodium(1)-1,1,1-trifluor-2,4-pentandionat **3** (Rh-Rh: 3.34 Å)^[9]; sie sind jedoch lang im Vergleich zu einer Rh-Rh-Einfachbindung (2.50 Å).

In festem **1** sind die Moleküle in einer *anti*-Position gestapelt ($\Theta = 180^\circ$, Interplanarwinkel $\text{C}3-\text{Rh}1-\text{Rh}2-\text{C}3'$; vgl. **5**)^[10].

Eine solche *anti*-Anordnung wird in der Elementarzelle von **4** nur annähernd zwischen den Einheiten mit dem längsten intermolekularen Metall-Metall-Kontakt beobachtet ($\text{Rh2}\cdots\text{Rh1}': \theta = -175.5^\circ$). Die anderen Einheiten weisen geringere Interplanarwinkel auf ($\text{Rh2}'\cdots\text{Rh2}': \theta =$

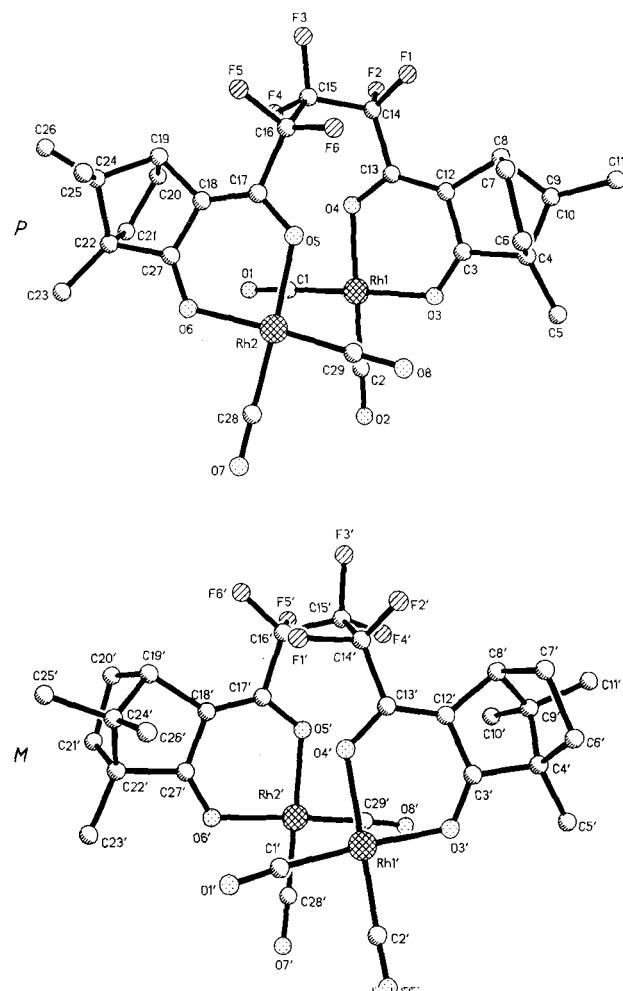
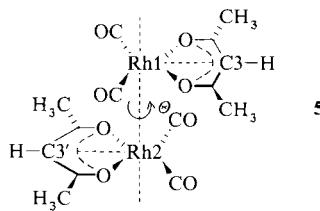


Abb. 2. Molekülstruktur von (*P*)-**4** (oben) und (*M*)-**4** (unten) im Kristall.

-120.9° und $\text{Rh1}\cdots\text{Rh1}': \theta = +119.2^\circ$). Aus strukturellen Gründen sind die intramolekularen Interplanarwinkel viel kleiner – und unterschiedlich – für die Diastereoisomere



5

(1R)-(P)-(1R): Rh1–Rh2: $\theta = +81.1^\circ$ und (1R)-(M)-(1R): Rh1'–Rh2': $\theta = -78.3^\circ$. Da die eindimensionale Metallkette nicht linear ist, sind auch die Ebenen der Dicarbonylrhodium(I)- β -diketonat-Einheiten nicht koplanar, sondern abgewinkelt^[11].

Zusammenfassend bedingt also das Auftreten entgegengesetzter helicaler Konformationen des Komplexes **4** (*P* und *M*) in einer homochiralen Umgebung *Stereoisomerie im Festzustand*, die mit Abweichungen von einer idealen molekularen Stapelung einhergeht^[12].

Arbeitsvorschrift

3,3'-Hexafluorglutaryl-bis-(1R)-campher (vgl. V. Schurig, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 736): 6.90 g (0.03 mol) 3-Brom-(1R)-campher (umkristallisiert aus Ethanol und über P_2O_{10} getrocknet), 0.73 g (0.03 mol) Magnesiumpulver und 4.44 g (0.015 mol) Diethyl-hexafluoglutarat werden in Diethylether unter Rückfluß erhitzt bis das meiste Metall verbraucht ist. Die braune Reaktionsmischung wird mit 10 proz. Salzsäure hydrolysiert. Nach Abtrennung der organischen Phase befreit man das Produkt von flüchtigen Stoffen (Campher, Ethyl-3-hexafluoglutaryl-mono-(1R)-campherat) durch Destillation und Sublimation. Der Rückstand wird an Silicagel chromatographiert (Dichlormethan:n-Heptan 5:1, v/v). Ausbeute: 2 g (4 mmol, 27%). $[\alpha]^{23}_D + 150$ ($c = 4.5$, Toluol); MS: m/z 509 ($M+1$) (28%), 508 (M^+) (100); ^{13}C -NMR (25 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 213.9$, 120.0, 58.0, 49.0, 47.6, 30.2, 26.7, 20.4, 18.7, 8.5.

4: Äquimolare Mengen des Liganden und $[(CO)_4Rh_2Cl_2]$ werden in Toluol in Gegenwart von Bariumcarbonat im Überschuss 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Flash-Chromatographie an inaktivem, neutralem Aluminiumoxid wird der Komplex **4** aus *n*-Hexan bei $-20^\circ C$ umkristallisiert. Ausbeute 35%. $F_p = 139^\circ C$, rote Kristalle. $[\alpha]^{23}_D + 75$ ($c = 0.4$, Dichlormethan); MS: m/z 824 (M^+) (14%), 796 (48), 768 (100), 740 (30), 712 (26), 682 (13), 610 (12); IR (KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2960, 2935, 2875, 2080, 2015, 1975, 1620, 1490, 1175$. **4** kann auch durch Ligandenaustrausch zwischen 3,3'-Hexafluorglutaryl-bis-(1R)-campher und **1** in *n*-Hexan erhalten werden.

Eingegangen am 27. Februar,
ergänzte Fassung am 25. April 1989 [Z 3201]

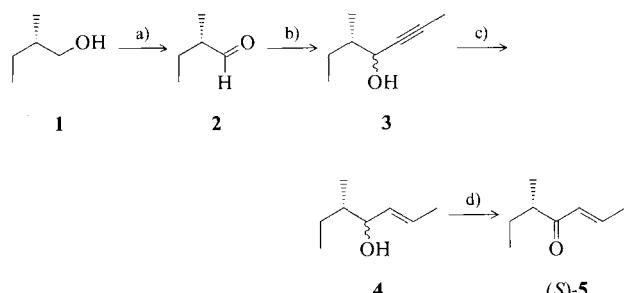
- [11] Die Winkel zwischen den Normalen zu den Dicarbonylrhodium(I)- β -diketonat-Ebenen betragen: 18.4° für *P* und 11.9° für *M*.
- [12] Die Struktur von **4** erlaubt definierte Veränderungen wie *heterochiral* Variationen (1*R*,1*S*)-**4** (*meso*) oder (1*R*,1*R*)-**4** (Racemat) und *Heterometall*-Kombinationen (Rh, Ir). Wenn sie nach dem gleichen Prinzip wie festes (1*R*,1*R*)-**4** aufgebaut sind, ist die Konstruktion hochgeordneter Kolumnenstrukturen mit eindimensionalen Metallketten $[\text{Rh},\text{Ir},\text{Rh},\text{Ir},\text{Ir}]_\infty$, $[\text{Rh},\text{Rh},\text{Ir},\text{Ir}]_\infty$ oder $[\text{Rh},\text{Rh},\text{Rh},\text{Ir},\text{Ir},\text{Ir}]_\infty$ vorstellbar, wenn beispielsweise Iridium an den (1*R*)-konfigurierten Liganden und Rhodium an den (1*S*)-konfigurierten Liganden von **4** gebunden wird. Untersuchungen dazu sind im Gange.

Isolierung, Synthese und absolute Konfiguration von Filberton, dem aktiven Prinzip des Haselnußaromas **

Von Johann Jauch, Dieter Schmalzing, Volker Schurig*, Roland Emberger, Rudolf Hopp, Manfred Köpsel, Wilhelm Silberzahn und Peter Werkhoff

Chirale, acyclische, aliphatische (konjugierte) Enone kommen in der Natur sowohl als Insektenlockstoffe als auch als Aromastoffe vor. So wurde zum Beispiel (*E,6S*)-4,6-Dimethyl-oct-4-en-3-on, Manicon, in der Mandibulardrüse der Ameise *Manica mutica* nachgewiesen^[1] und (*E*)-5-Methyl-hept-2-en-4-on, Filberton **5**, wurde aus Haselnußextrakten isoliert^[2] und als das aktive Prinzip des Haselnüßaromas identifiziert^[3] (der Name Filberton ist von engl. „filberts“ – nach St. Philibert – für Haselnüsse abgeleitet).

Die Bestimmung der Enantiomerenzusammensetzung, die Zuordnung der absoluten Konfiguration sowie die Herstellung der Beziehung zwischen Chiralität und Geruch erforderte sowohl die enantioselektive Synthese als auch die quantitative Enantiomerentrennung von **5**. (*E,5S*)-5-Methyl-hept-2-en-4-on (*S*)-**5** wurde nach Schema 1 unter Ausnutzung des (*S*)-sec-Butyl-Chiralitätspools hergestellt.



Schema 1. a) $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4/H_2O$; $70^\circ C/140$ Torr. b) $LiC \equiv CCH_3/THF$; $-80^\circ C, 2$ h; in ca. 12 h auf $+25^\circ C$ aufwärmen. c) $LiAlH_4/THF$, 4 h Rückfluß. d) MnO_2/n -Pentan, 40 h.

Im Handel erhältliches (*S*)-(–)-2-Methyl-butan-1-ol **1** wurde zu (*S*)-(+)2-Methyl-butanal **2** oxidiert^[4, 5], das anschließend mit Propinyllithium^[6] zu (*4R/4S,5S*)-5-Methyl-hept-2-in-4-ol **3** gekuppelt wurde. Die stereoselektive Reduktion mit $LiAlH_4$ ^[7] lieferte ausschließlich (*E,4R/4S,5S*)-

[*] Prof. Dr. V. Schurig, Dipl.-Chem. J. Jauch, Dipl.-Chem. D. Schmalzing
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen
Dr. R. Emberger, Dr. R. Hopp, Dr. M. Köpsel, Dr. W. Silberzahn,
Dr. P. Werkhoff
Haarmann & Reimer GmbH, Forschungsabteilung
D-3450 Holzminden

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Identifizierung und Isolierung von Filberton wurden in Holzminden, Enantiomerentrennung und Synthese des (*S*)-Enantiomers in Tübingen ausgeführt. Für die Lieferung von Haselnüssen danken wir *H. Teckenburg*, Schwartau GmbH, Bad Schwartau.

- [1] F. Bonati, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1964, 3156; J. P. Collman, L. M. Slifkin, L. M. Ballard, L. K. Monteith, C. G. Pitt, *Decomp. Organomet. Comp. Refract. Ceram., Met., Met. Alloys, Proc. Int. Symp.*, 1967, S. 268.
- [2] K. Krogmann, *Angew. Chem.* 81, (1969) 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 35.
- [3] V. Schurig, *Angew. Chem.* 93 (1981) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 807.
- [4] V. Schurig, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 96 (1983) 271.
- [5] V. Schurig, W. Pille, W. Winter, *Angew. Chem.* 95 (1983) 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1981) 327.
- [6] V. Schurig, W. Pille, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 120 (1985) 385.
- [7] Kristalle von **4** (aus *n*-Hexan) sind monoklin, Raumgruppe $C2$, $a = 16.249(5)$, $b = 15.365(5)$, $c = 25.652(8)$ Å, $\beta = 93.57^\circ$, $Z = 8$, $R = 0.0421$, $V = 6392$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.713$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9.96$ cm⁻¹. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53841, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] (*P*)-**4** und (*M*)-**4** unterscheiden sich beispielsweise in der Lage der Neopentylbrücke des Camphers (*exo* (*P*) oder *endo* (*M*)) bezüglich des intramolekularen Metall-Metall-Kontaktes. Das Isomer (1*R*)-(1*M*)-(1*R*) (Abb. 2 unten) ist offenbar stabiler als das Diastereomer (1*R*)-(1*P*)-(1*R*) (Abb. 2 oben), da nur ersteres sowie dessen Enantiomer (1*S*)-(1*P*)-(1*S*) in der Festkörperstruktur (noch unveröffentlicht) von *racemischem* **4** gefunden wird; vgl. [12].
- [9] N. A. Bailey, E. Coates, G. B. Robertson, F. Bonati, R. Ugo, *Chem. Commun.* 1967, 1041.
- [10] F. Huq, A. C. Skapski, *J. Cryst. Mol. Struct.* 4 (1974) 411.