

## Arbeitsvorschrift

1,1-Dibrom-2-vinylcyclopropan<sup>[5]</sup> wird mit Zink in Ether/Essigsäure in 47% Ausbeute zu einer 5:1-Mischung von *cis*- und *trans*-1-Brom-2-vinylcyclopropan reduziert, aus der sich das *cis*-Isomer<sup>[2e,6]</sup> an einer Silicagelsäule isolieren läßt. Das *cis*-Isomer ergibt mit 1.1–1.2 Äquivalenten *tert*-Butyllithium in Ether (–78 °C, 2 h) und anschließenden Zusatz von Tetrahydrofuran (THF) und Kupferbenzothiolat<sup>[7]</sup> (1 Äquivalent) eine rotbraune Lösung von *cis*-(2). Mit 0.66 Äquivalenten (5a) (–78 °C, 5 min; –20 °C, 1 h; 20 °C, 1 h) bildet *cis*-(2) das Keton (6a) (93% Ausbeute). Umwandlung von (6a) in (7a) (LiN(iPr)<sub>2</sub>, THF, –78 °C; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N, –78 bis +20 °C) und dessen thermische Umlagerung (ohne Lösungsmittel, 100–110 °C, 30 min) führen zu 5-(Trimethylsiloxy)spiro[3,6]deca-5,8-dien (8a) (87%). Hydrolyse (1 N HCl in Methanol, 20 °C, 1 h) ergibt das Keton (9a) (91%) in 74% Gesamtausbeute. (5b)–(5d) reagieren sehr ähnlich; die Gesamtausbeuten betragen 70, 74 und 29%.

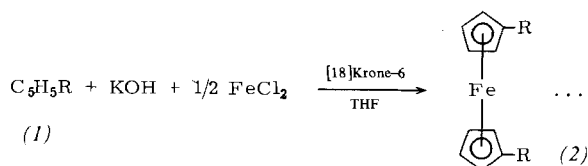
Eingegangen am 17. April 1979 [Z 303]

- [1] S. J. Rhoads, N. R. Raulins, *Org. React.* 22, 54 (1971); J. E. Baldwin, K. E. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 8283 (1976); M. P. Schneider, B. Csasko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 330.
- [2] a) J. P. Marino, T. Kaneko, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3975; *J. Org. Chem.* 39, 3175 (1974); J. P. Marino, L. J. Browne, *Tetrahedron Lett.* 1976, 3245; b) E. Piers, I. Nagakura, *ibid.* 1976, 3237; c) E. Piers, I. Nagakura, H. E. Morton, *J. Org. Chem.* 43, 3630 (1978); d) E. Piers, E. Ruediger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 166; e) P. A. Wender, M. P. Filosa, *J. Org. Chem.* 41, 3490 (1976).
- [3] Andere Säurederivate, z. B. Thiol- und Selenolester, eignen sich ebenfalls als Edukte. Acylimidazole sind weniger brauchbar.
- [4] T. Mukaiyama, *Angew. Chem.* 89, 858 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 817 (1977); E. W. Colvin, *Chem. Soc. Rev.* 7, 15 (1978).
- [5] R. C. Woodworth, P. S. Skell, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2542 (1957).
- [6] Alle hier aufgeführten Verbindungen ergaben passende Spektren. Alle ausreichend stabilen neuen Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte und/oder Molekulargewichte (hochauflösende Massenspektrometrie).
- [7] G. H. Posner, D. J. Brunelle, L. Sinoway, *Synthesis* 1974, 662.
- [8] Bei (6a)–(6d) verlief die Silylenoletherbildung weitgehend regioselektiv; man erhielt ausschließlich oder fast ausschließlich (7a)–(7d). – Mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid statt Lithiumdiisopropylamid entstand (10) als Hauptprodukt.
- [9] Zur thermischen Umlagerung von Methyl(vinyl)cyclopropanen siehe auch W. E. Billups, B. A. Baker, W. Y. Chow, K. H. Leavell, E. S. Lewis, *J. Org. Chem.* 40, 1702 (1975), zit. Lit.

## Phasentransfer-katalysierte Synthese von Ferrocen-derivaten<sup>[\*\*]</sup>

Von Marta Sališová und Howard Alper<sup>[\*]</sup>

Die Phasentransfer-Katalyse<sup>[1]</sup> hat sich bei stöchiometrischen<sup>[2]</sup> und katalytischen Reaktionen<sup>[3]</sup> in der Organoübergangsmetallchemie bewährt. Wir berichten hier über die erste Phasentransfer-katalysierte Synthese von Metallocenen. Diese Reaktion verläuft nicht nur schnell und unter sehr milden Bedingungen, sondern ist auch außerordentlich einfach durchzuführen. Überdies wird kein metallisches Na-



(a), R = H; (b), R = CH<sub>3</sub>; (c), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>; (d), R = *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; (e), R = *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>

[\*] Prof. Dr. H. Alper, Dr. M. Sališová  
Department of Chemistry, University of Ottawa  
Ottawa, Ontario (Canada) K1N 9B4

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Imperial Oil Limited sowie vom Natural Sciences and Engineering Research Council unterstützt.

trium oder Kalium wie bei der üblichen Erzeugung des Cyclopentadienids benötigt; auch muß nicht unter strengstem Wasserausschluß gearbeitet werden.

Cyclopentadien (1a) in Tetrahydrofuran (THF) reagiert mit Kaliumhydroxid und Eisen(II)-chlorid sowie [18]Krone-6 als Phasentransfer-Katalysator bei Raumtemperatur in 1 h zu Ferrocen (2a); die Ausbeute beträgt 60%. Analog werden die substituierten Cyclopentadiene (1b)–(1e) zu den 1,1'-disubstituierten Ferrocenen (2b)–(2e) umgesetzt (45, 55, 40 bzw. 65% Ausbeute). Die physikalischen Daten (Fp oder Kp, IR-, NMR- und Massenspektren) von (2a)–(2e) stimmen ausgezeichnet mit den Literaturwerten überein<sup>[4]</sup>. Andere Kronenether, z. B. Dibenzo[18]krone-6, können ebenfalls verwendet werden, doch ist die Aufarbeitung nicht so einfach wie bei [18]Krone-6. Ohne Kronenether beträgt die Ausbeute z. B. an Ferrocen (2a) nur 12%. Die Ausbeuten der hier beschriebenen Fest/Flüssig-Phasentransfer-Reaktion sind viel höher als die der entsprechenden Reaktion zwischen zwei flüssigen Phasen [(1), wäßriges NaOH, FeCl<sub>2</sub>, Benzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl<sup>–</sup>].

## Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 30 mmol (1a) in 60 ml THF werden 1.5 mmol [18]Krone-6 und danach 2.5 g KOH gegeben. Nach 15 min Rühren fügt man 15 mmol FeCl<sub>2</sub> portionsweise innerhalb von 5 min zu. Nach 25–40 min kräftigem Rühren wird die Lösung in einen Scheidetrichter gefüllt, der Wasser und Benzol enthält. Die Benzolschicht wird mit Wasser gewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Das so erhaltene rohe Ferrocen (2a) läßt sich durch Umkristallisieren oder Chromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Hexan/Benzol 5:1) reinigen.

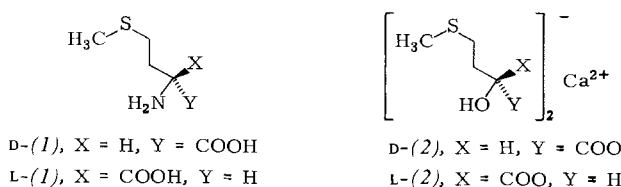
Eingegangen am 15. Juni 1979 [Z 304]

- [1] E. V. Dehmlow, *Angew. Chem.* 89, 521 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 493 (1977).
- [2] H. Alper, H. N. Paik, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 508 (1978), zit. Lit.
- [3] H. Alper, J. K. Currie, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2665; H. Alper, J. K. Currie, H. des Abbayes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 311, zit. Lit.
- [4] M. Rosenblum: *Chemistry of the Iron Group Metallocenes*. Part I. Wiley, New York 1965.

## Enantioselektive Synthese der Hydroxyanaloga von D- und L-Methionin

Von Axel Kleemann, Bernd Lehmann und Jürgen Martens<sup>[\*]</sup>

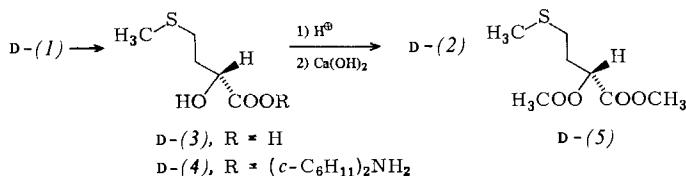
Das Calciumsalz D,L-(2) der D,L-2-Hydroxy-4-(methylthio)buttersäure („Hydroxyanalogon des Methionins“) wird wie D,L-Methionin D,L-(1) für die Supplementierung von Mischfutter und für Spezialdiäten verwendet. Während die ernährungsphysiologische Äquivalenz von D-(1) und L-(1) experimentell belegt ist<sup>[1]</sup>, stehen entsprechende Studien mit D-(2) und L-(2) noch aus.



Wir haben diese Enantiomere jetzt erstmals hergestellt. Durch Diazotierung von D-Methionin D-(1) (analog<sup>[2]</sup>) erhielten wir D-2-Hydroxy-4-(methylthio)buttersäure D-(3),

[\*] Dr. A. Kleemann, Dr. B. Lehmann, Dr. J. Martens  
Degussa, Fachbereich Forschung Chemie  
Postfach 602, D-6450 Hanau

die über das Dicyclohexylammoniumsalz D-(4) ( $[\alpha]_D^{25} = +22.2^\circ$  ( $c=1$ , Ethanol),  $F_p = 127-129^\circ\text{C}$ ) gereinigt und mit wäßrigem Calciumhydroxid in das Salz D-(2) umgewandelt wurde (keine Racemisierung). ( $[\alpha]_D^{25} = +24.3^\circ$  ( $c=1$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ )). L-(2) wurde analog aus L-(1) erhalten. Abgesehen von den Drehwerten (L-(2):  $[\alpha]_D^{25} = -25.3^\circ$  ( $c=1$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ); L-(4):  $[\alpha]_D^{25} = -22.5^\circ$  ( $c=1$ , Ethanol) stimmen die physikalischen Daten von L-(2), L-(3) und L-(4) mit denen der D-Serie überein.



Die Enantiomerenreinheit von D-(3) wurde 1. durch Vergleich mit enzymatisch erhaltenem D-(3) und 2. NMR-spektroskopisch am Derivat D-(5) geprüft.

1. Mikrobiell gewonnene Säure D-(3) ergibt ein Salz D-(4) mit  $[\alpha]_D^{25} = +22.2^\circ$  ( $c=1$ , Ethanol) und  $F_p = 128-129^\circ\text{C}$ . Der Mischschmelzpunkt mit dem chemisch synthetisierten D-(4) zeigt keine Depression.

2. Die aus D,L-(3) und D-(3) hergestellten D,L- bzw. D-2-Acetoxy-4-(methylthio)buttersäuremethylester D,L-(5) bzw. D-(5) wurden  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht<sup>[4]</sup>. Die Signale der Methinprotonen in D,L-(5) lassen sich bei 60 und 80 MHz durch Zugabe des optisch aktiven Verschiebungsreagens  $\text{Eu}(\text{opt})_3$  trennen. Bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz der benachbarten Methylenprotonen („Homo-Decoupling“) erschienen die Methinprotonen der Enantiomere jeweils als Singulets bei  $\delta = 6.48$  und  $6.37$  (1:1). – Bei D-(5) wurde mit  $\text{Eu}(\text{opt})_3$  ohne bzw. mit Entkopplung ein Triplett bei  $\delta = 6.53$  bzw. ein Singulett bei  $\delta = 6.53$  für das Methinproton gefunden. In D-(5) ist also kein L-Enantiomer nachweisbar. Versetzt man D-(5) mit D,L-(5) (1:1) und mit  $\text{Eu}(\text{opt})_3$ , so zeigt das entkoppelte Spektrum wie erwartet zwei Signale für das Methinproton bei  $\delta = 6.50$  und  $6.37$  (3:1).

#### Arbeitsvorschrift

596.9 g (4 mol) D-(1) werden in 3430 g 10proz. Schwefelsäure gelöst und bei  $0-5^\circ\text{C}$  in 2 h mit einer eisgekühlten Lösung von 345 g (5 mol) Natriumnitrit in 500 ml Wasser versetzt. Man läßt über Nacht auf  $20-25^\circ\text{C}$  erwärmen und extrahiert anschließend viermal mit 600 ml Ether, trocknet die Etherphasen über Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel ab; Rückstand: 96.3 g (14.4%) rohes D-(3) als Öl. Bei Zugabe von Dicyclohexylamin zur etherischen Lösung von D-(3) kristallisiert D-(4) aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester/Petrolether erhält man 100.2 g (52.4%) analysenreines<sup>[5]</sup> D-(4). Hydrolyse von D-(4) mit verdünnter Schwefelsäure und Aufarbeitung wie oben führen zu reinem D-(3). Dieser Rückstand wird in 100 ml Wasser aufgenommen und mit 9.9 g Calciumhydroxid in 100 ml Wasser versetzt. Nach Aktivkohlebehandlung wird die Lösung im Wasserstrahlvakuum zur Trockne eingedampft; Ausbeute 45.4 g (88%) D-(2).

Eingegangen am 12. Juli 1979 [Z 309]

[1] Y. Izumi, I. Chibata, T. Itoh, *Angew. Chem.* 90, 187 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 176 (1978); R. S. Katz, D. H. Baker, *J. Anim. Sci.* 41, 1355 (1975).

[2] H. Sugano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46, 2168 (1973).

[3] Wir danken Prof. H. Simon, München, für eine Lösung von D-(3), die bei der Bioreduktion von 4-(Methylthio)-2-oxobuttersäure anfiel. Analoge enzymatische Hydrierung fünf anderer  $\alpha$ -Oxocarbonsäuren ergab optisch reine D-Hydroxycarbonsäuren. H. Simon, unveröffentlicht; E. Krezdorn, Dissertation, Technische Universität München 1977.

[4] R. Benn, Mülheim/Ruhr, danken wir für Durchführung und Auswertung der Messungen.

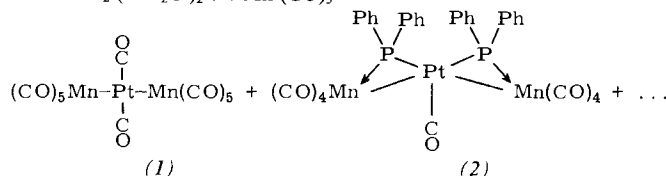
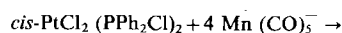
[5] D-(2), L-(2), D-(4) und L-(4) ergaben korrekte Analysenwerte. Außerdem wurde die Reinheit von D-(2) (100.0%) und L-(2) (99.9%) gaschromatographisch bestimmt.

### Synthese und Kristallstruktur eines chiralen Komplexes mit nichtlinearer Heterotrimetallkette: $\text{PtMn}_2(\mu_2\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_9$ <sup>[1]</sup>

Von Pierre Braunstein, Dominique Matt, Odile Bars und Daniel Grandjean<sup>[\*]</sup>

Der Verlauf der Reaktion zwischen Carbonylmetall-Anionen und quadratisch-planaren Substraten vom Typ  $\text{ML}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) hängt von der Natur von L ab<sup>[2]</sup>. So entsteht aus *cis*- $\text{PtL}_2\text{Cl}_2$ , L = Pyridin, und  $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ <sup>[3]</sup> ein Komplex mit linearer Heterotrimetallkette  $[\text{Mn}-\text{Pt}(\text{py})_2-\text{Mn}]$ , während mit L =  $\text{PEt}_3$  oder  $\text{PPh}_3$  die Homopentametallcluster  $\text{Pt}_5(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_5\text{L}_4$ <sup>[4]</sup> erhalten werden.

Wir fanden jetzt, daß sich aus  $\text{PtL}_2\text{Cl}_2$ , L =  $\text{PPh}_2\text{Cl}$ , die Komplexe (1) und (2) mit zwei neuen Heterotrimetallketten  $[\text{Mn}-\text{Pt}-\text{Mn}]$  bilden<sup>[5]</sup> (siehe Arbeitsvorschrift).



(1) zeigt im Massenspektrum das Molekülion bei  $m/e = 641$  (bezogen auf  $^{195}\text{Pt}$ ). Nach Dipolmomentmessungen sind die drei Metallatome linear angeordnet. (2) weist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Singulett mit zwei  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten auf ( $\delta = 161$  ppm rel.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.,  $^1J(\text{PPt}) = 2265$  Hz, in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ); demnach sind die P-Atome weiterhin mit dem Pt-Atom verbunden<sup>[6]</sup>. Im Massenspektrum tritt zwar das Molekülion auf ( $m/e = 972$ ), doch ist die Struktur von (2) aus allen diesen Angaben nicht eindeutig abzuleiten, da nach der 18-Elektronenregel eine geschlossene sowie eine offene Struktur zutreffen würde.

Wie die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergab (Abb. 1)<sup>[7]</sup>, ist jedes Mn-Atom mit vier terminalen CO-Gruppen, dem Pt-Atom und einem P-Atom verknüpft, das die Pt-Mn-Bindung überbrückt. (Die Benutzung von  $\text{PR}_2\text{Cl}$ -Liganden zur Herstellung von  $\text{PR}_2$ -verbrückten Mehrkernkomplexen ist bereits bekannt<sup>[8]</sup>.) Der Winkel  $\text{Mn}(1)-\text{Pt}-\text{Mn}(2)$  beträgt  $159.56(4)^\circ$ . Die CO-Gruppe am Pt-Atom liegt nahezu in der Ebene der Metallatome<sup>[9]</sup>. P(1) und P(2) befinden sich auf entgegengesetzten Seiten dieser Ebene ( $+0.59 \text{ \AA}$  (P1) und  $-0.36 \text{ \AA}$  (P2)).

Das Molekül (2) hat kein Symmetrieelement und ist daher chiral; die Chiralität ist bereits eine Eigenschaft des Skeletts  $\text{Mn}(1)\text{P}(2)\text{PtP}(1)\text{Mn}(2)$ . Komplexe wie (2) mit nichtlinearer, ein Pt-Atom enthaltender Heterotrimetallkette waren bisher nicht bekannt. Unseres Wissens ist (2) der erste *neutrale* Komplex mit nichtlinearer Heterotrimetallkette und chiralem Skelett; die einzige formal vergleichbare Spezies  $\text{Rh}[\text{Fe}(\text{PPh}_2)(\text{CO})_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)]_2^{+10}$  hat zwar eine gewin-

[\*] Dr. P. Braunstein [†], D. Matt  
Laboratoire de Chimie de Coordination, Associé au C.N.R.S.  
Université Louis Pasteur  
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg (Frankreich)  
Dr. O. Bars, Prof. Dr. D. Grandjean  
Laboratoire de Cristallographie, Associé au C.N.R.S.  
Université de Rennes  
F-35042 Rennes (Frankreich)

[†] Korrespondenzautor.