

Arbeitsvorschrift

1,1-Dibrom-2-vinylcyclopropan^[5] 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^[2e,6] 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 Kupferbenzolthiolat^[7] (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) ($\text{LiN}(\text{iPr})_2$, THF, -78°C ; $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, -78 bis $+20^{\circ}\text{C}$) 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%.

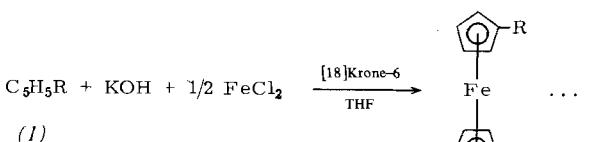
Eingegangen am 17. April 1979 [Z 303]

- [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. Csacska, 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 Silylenetherbildung 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 Methylen(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^[**]

Von Marta Salisová und Howard Alper^[*]

Die Phasentransfer-Katalyse^[1] hat sich bei stöchiometrischen^[2] und katalytischen Reaktionen^[3] in der Organoobergangsmetallchemie 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 = CH₃; (c), R = C₆H₅CH₂; (d), R = n-C₃H₇; (e), R = C₆H₅

[*] Prof. Dr. H. Alper, Dr. M. Salisová
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^[4]. Andere Kronenether, z. B. Dibenzo[18]krene-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, FeCl₂, Benzol, C₆H₅CH₂N(C₂H₅)₃Cl⁻].

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 Röhren fügt man 15 mmol FeCl₂ portionsweise innerhalb von 5 min zu. Nach 25–40 min kräftigem Röhren wird die Lösung in einen Scheidetrichter gefüllt, der Wasser und Benzol enthält. Die Benzolschicht wird mit Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Das so erhaltene rohe Ferrocen (2a) läßt sich durch Umkristallisieren oder Chromatographie (Al₂O₃, Hexan/Benzol 5:1) reinigen.

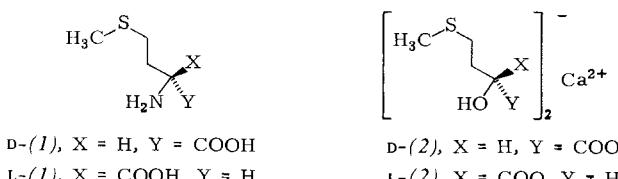
Eingegangen am 15. Juni 1979 [Z 304]

- [1] E. V. Dehmow, 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^[*]

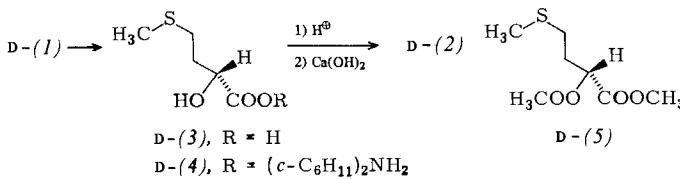
Das Calciumsalz D,L-(2) der D,L-2-Hydroxy-4-(methylthio)buttersäure („Hydroxyanalogon des Methionins“) wird wie D,L-Methionin D,L-(1) für die Supplementierung von Mischfutter und für Spezialdiäten verwendet. Während die ernährungsphysiologische Äquivalenz von D-(1) und L-(1) experimentell belegt ist^[1], 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^[2]) 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), $F_p = 127\text{--}129^\circ\text{C}$) gereinigt und mit wäßrigem Calciumhydroxid in das Salz D-(2) umgewandelt wurde (keine Racemisierung). ($[\alpha]_D^{25} = +24.3^\circ$ (c=1, H₂O)). L-(2) wurde analog aus L-(1) erhalten. Abgesehen von den Drehwerten (L-(2): $[\alpha]_D^{25} = -25.3^\circ$ (c=1, H₂O); 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 $F_p = 128\text{--}129^\circ\text{C}$. 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 ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht^[4]. Die Signale der Methinprotonen in D,L-(5) lassen sich bei 60 und 80 MHz durch Zugabe des optisch aktiven Verschiebungsreagens Eu(opt)₃ trennen. Bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz der benachbarten Methylenprotonen („Homo-Decoupling“) erschienen die Methinprotonen der Enantiomere jeweils als Singulett bei $\delta = 6.48$ und 6.37 (1:1). – Bei D-(5) wurde mit Eu(opt)₃ ohne bzw. mit Entkopplung ein Triplet 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 Eu(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 °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 °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 Zufügung 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^[5] 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 α -Oxocarbonsäuren ergab optisch reine D-Hydroxycarbonsäuren. H. Simon, unveröffentlicht; E. Krezdon, Dissertation, Technische Universität München 1977.

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

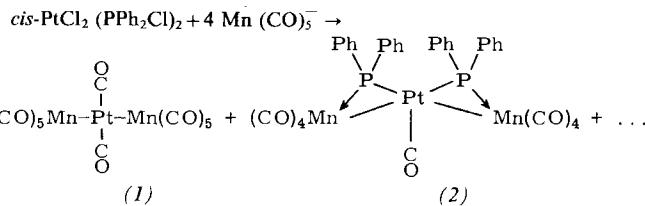
[5] D-(2), L-(2), D-(4) und L-(4) ergaben korrekte Analysenwerte. Außerdem wurde die Reinheit von D-(2) (100.0%) und L-(2) (99.9%) gaschromatographisch bestimmt.

Synthese und Kristallstruktur eines chiralen Komplexes mit nichtlinearer Heterotrimetallkette: PtMn₂(μ₂-PPh₂)₂(CO)₉^[1]

Von Pierre Braunstein, Dominique Matt, Odile Bars und Daniel Grandjean^[2]

Der Verlauf der Reaktion zwischen Carbonylmetall-Anionen und quadratisch-planaren Substraten vom Typ ML₂Cl₂ (M=Pd, Pt) hängt von der Natur von L ab^[2]. So entsteht aus cis-PtL₂Cl₂, L=Pyridin, und Mn(CO)₅^[3] ein Komplex mit linearer Heterotrimetallkette [Mn—Pt(py)₂—Mn], während mit L=PEt₃ oder PPh₃ die Homopentametallcluster Pt₅(CO)(μ₂-CO)₅L₄^[4] erhalten werden.

Wir fanden jetzt, daß sich aus PtL₂Cl₂, L=PPh₂Cl, die Komplexe (1) und (2) mit zwei neuen Heterotrimetallketten [Mn—Pt—Mn] bilden^[5] (siehe Arbeitsvorschrift).



(1) zeigt im Massenspektrum das Molekülion bei $m/e = 641$ (bezogen auf ¹⁹⁵Pt). Nach Dipolmomentmessungen sind die drei Metallatome linear angeordnet. (2) weist im ³¹P-NMR-Spektrum ein Singulett mit zwei ¹⁹⁵Pt-Satelliten auf ($\delta = 161$ ppm rel. H₃PO₄ ext., $^1J(\text{PPt}) = 2265$ Hz, in CD₂Cl₂); demnach sind die P-Atome weiterhin mit dem Pt-Atom verbunden^[6]. 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)^[7], 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 PR₂Cl-Liganden zur Herstellung von PR₂-verbrückten Mehrkernkomplexen ist bereits bekannt^[8].) Der Winkel Mn(1)—Pt—Mn(2) beträgt 159.56(4)°. Die CO-Gruppe am Pt-Atom liegt nahezu in der Ebene der Metallatome^[9]. P(1) und P(2) befinden sich auf entgegengesetzten Seiten dieser Ebene (+0.59 Å (P1) und -0.36 Å (P2)).

Das Molekül (2) hat kein Symmetrieelement und ist daher chiral; die Chiralität ist bereits eine Eigenschaft des Skeletts Mn(1)P(2)PtP(1)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 Rh[Fe(PPh₂)(CO)₂(η⁵-CH₃C₅H₄)]₂^[10] hat zwar eine gewin-

[1] 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 Cristallochimie, Associé au C.N.R.S.
Université de Rennes
F-35042 Rennes (Frankreich)

[⁺] Korrespondenzautor.