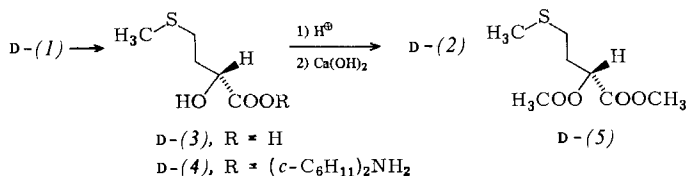


die über das Dicyclohexylammoniumsalz D-(4) ( $[\alpha]_D^{25} = +22.2^\circ$  ( $c=1$ , Ethanol),  $F_p = 127-129^\circ\text{C}$ ) gereinigt und mit wäßrigem Calciumhydroxid in das Salz D-(2) umgewandelt wurde (keine Racemisierung). ( $[\alpha]_D^{25} = +24.3^\circ$  ( $c=1$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ )). 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.

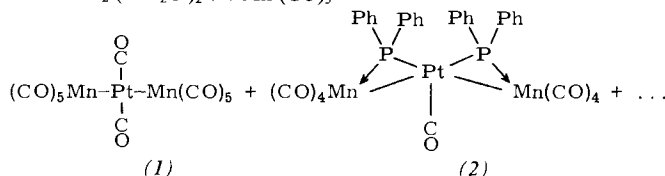
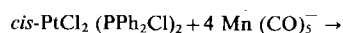
[5] D-(2), L-(2), D-(4) und L-(4) ergaben korrekte Analysenwerte. Außerdem wurde die Reinheit von D-(2) (100.0%) und L-(2) (99.9%) gaschromatographisch bestimmt.

### 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 Moleküllion 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 Moleküllion 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.

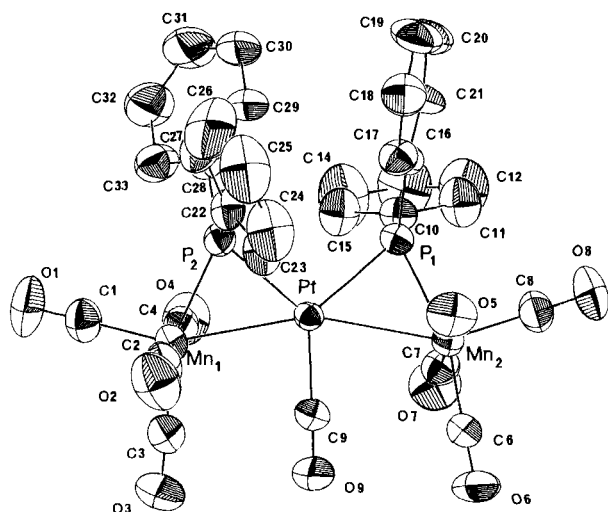


Abb. 1. Struktur von (2). Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Pt—Mn(1): 274.1(1); Pt—Mn(2): 274.7(1); P(2)—Mn(2): 223.7(2); P(1)—Mn(2): 224.1(3); P(1)—Pt: 230.5(2); P(2)—Pt: 231.9(3). P(1)—P(2): 101.08(11); Mn(1)—Pt—P(2): 51.65(8); Mn(2)—Pt—P(1): 51.77(8); Mn(1)—Pt—Mn(2): 159.56(4).

kelte Fe—Rh—Fe-Kette und ein chirales Skelett, ist aber nicht neutral.

#### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten werden unter  $N_2$ -Schutz ausgeführt. Die Lösungsmittel werden vor Gebrauch getrocknet und unter  $N_2$  destilliert. 40 ml einer Lösung von  $NaMn(CO)_5$  [aus 1.60 g (4 mmol)  $Mn_2(CO)_{10}$  erhalten] in Tetrahydrofuran (THF) werden filtriert und bei 0 °C zu einer Suspension von 1.40 g (2 mmol) *cis*-Pt( $PPh_2Cl$ ) $_2Cl_2$  in 50 ml THF gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert, unter vermindertem Druck eingeeengt und an einer Silicagelsäule (Kieselgel 60, Merck) chromatographiert. Elution mit Pentan ergibt zunächst eine rote Lösung von (1), das bei -78 °C in weinroten, analysenreinen Nadeln kristallisiert; Ausb. 0.04 g (3% bez. auf Pt),  $F_p = 60$  °C (Zers.),  $\tilde{\nu}(CO)$  in KBr: 2066 s, 2046 s, 2022 s, 1994 sh, 1984 vs, 1967 vs  $cm^{-1}$ . Bei weiterer Elution mit Pentan folgt eine konzentriertere rote Lösung, aus der (2) bei -10 °C in orangeroten, analysenreinen Kristallen erhalten wird; Ausb. 0.20 g (11%),  $F_p = 171-172$  °C,  $\tilde{\nu}(CO)$  in KBr: 2069 s, 2050 s, 2000 sh, 1990 vs, 1970 vs, 1945 vs  $cm^{-1}$ . Elution mit Toluol/Pentan ergibt noch unidentifizierte Produkte.

Eingegangen am 21. Mai 1979 [Z 310]

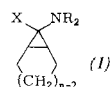
- [1] Organometallkomplexe mit Metall-Metall-Bindungen, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique unterstützt. - 13. Mitteilung: R. Bender, P. Braunstein, Y. Dusausoy, J. Protas, J. Organomet. Chem., 172, C51 (1979).
- [2] R. Bender, P. Braunstein, Y. Dusausoy, J. Protas, Angew. Chem. 90, 637 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 596 (1978); J. P. Barbier, P. Braunstein, J. Fischer, L. Ricard, Inorg. Chim. Acta 31, L361 (1978); J. P. Barbier, P. Braunstein, J. Chem. Res. (S) 1978, 412; (M) 1978, 5029.
- [3] P. Braunstein, J. Dehand, J. Organomet. Chem. 81, 123 (1974).
- [4] J. P. Barbier, R. Bender, P. Braunstein, J. Fischer, L. Ricard, J. Chem. Res. (S) 1978, 230; (M) 1978, 2913.
- [5] Beide Verbindungen wurden durch Elementaranalyse (C, H) sowie IR- und Massenspektren charakterisiert.
- [6] Eine starke Verschiebung zu niedrigen Feldstärken ist für dreigliedrige  $PM^2M^2$ -Ringe nicht ungewöhnlich; siehe z. B. C. W. Bushnell, K. R. Dixon, P. M. Moroney, A. D. Rattray, C. Wan, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 709; E. Keller, H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 155, C41 (1978).
- [7] (2), trikline Kristalle, Raumgruppe  $\bar{P}1$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 10.240(5)$ ,  $b = 10.812(4)$ ,  $c = 17.483(8)$  Å,  $\alpha = 94.89(3)$ ,  $\beta = 101.41(5)$ ,  $\gamma = 112.14(3)^\circ$ ,  $V = 1730$  Å $^3$ , 4861 Reflexe ( $1^\circ < \theta < 30^\circ$ , Graphitmonochromator,  $MoK_\alpha$ -Strahlung). Alle Reflexe wurden zur Strukturbestimmung und Verfeinerung verwendet;  $R = 0.043$ .

- [8] H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 90, 403 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 379 (1978).
- [9] Abstand zwischen C(9) und der Mn(1) Pt—Mn(2)-Ebene: +0.12 Å.
- [10] R. Mason, J. A. Zubieta, J. Organomet. Chem. 66, 279 (1974); A. Agapiou, S. E. Pedersen, L. A. Zyzyck, J. R. Norton, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 393.

## Die Morpholinogruppe als Stereoindikator in Amino-bicyclo[4.1.0]heptanen<sup>[\*\*]</sup>

Von Elmar Vilsmaier und Wolfgang Tröger<sup>[\*]</sup>

Die *exo-endo*-Zuordnung in Amino-bicyclo[n.1.0]alkanen (1), besonders mit zwei Brückensubstituenten, ist bei deren Herstellung aus Halogenenaminen ( $n = 3^{[2-4]}$ ;  $n = 4^{[4-6]}$ ) und Nucleophilen schwierig. Von den so synthetisierten Verbindungen (1) wurde die Stereochemie durch Röntgen-Strukturanalyse [(1a)<sup>[5]</sup>] oder für  $X = H$  aus den  $^1H$ -NMR-Kopplungskonstanten [(1b)<sup>[5]</sup>, (1c)<sup>[2b]</sup>, (1d)<sup>[3]</sup>] ermittelt. Amino-bicyclo[n.1.0]alkane (1) haben präparatives und theoretisches Interesse, u. a. als Substrate zur Untersuchung der Substitution am Cyclopropanring.



	n	X	NR <sub>2</sub>
a	4	endo-OH	exo-Pyrrolidino
b	4	exo-H	endo-Pyrrolidino
c	3	exo-H	endo-Piperidino
d	3	exo-H	endo-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
e	4	Pyrrolidino	Pyrrolidino
f	4	OCH <sub>3</sub>	Pyrrolidino

Aus dem Sulfonium-Salz (2) und Morpholin erhält man 7,7-Dimorpholino-bicyclo[4.1.0]heptan (3g). Eine Dimorpholinocyclohepten-Konstitution kann durch das IR- (Fehlen einer C=C-Bande) und das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum (Fehlen von Signalen mit  $\delta > 90$  ppm) ausgeschlossen werden. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum (Tabelle 1) zeigt für die Protonen eines Morpholinringes ein  $AA'XX'$ - und für die des anderen ein  $ABXY$ -System. Beim Erhitzen ([D<sub>5</sub>]-Nitrobenzol) koalesziert das  $ABXY$ -System bei 125 °C ( $\Delta G^\ddagger = 80.9$  kJ/mol); bei 210 °C zeigen auch diese Morpholinprotonen ein  $AA'XX'$ -Muster. Das bei Raumtemperatur vorhandene  $AA'XX'$ -System der Protonen des anderen Morpholinrings koalesziert beim Abkühlen auf -40 °C ( $CD_2Cl_2$ ) nicht.

Bei Morpholin mit einem achiralen *N*-Substituenten erscheinen die Ringprotonen bei Raumtemperatur wegen rascher Rotation und Inversion als  $AA'XX'$ -System<sup>[7]</sup>. Bei behinderter Rotation<sup>[7,8]</sup> oder Inversion<sup>[7,8]</sup> ist jedoch ein  $ABXY$ -Muster zu erwarten. Das  $ABXY$ -Muster von (3g) gleicht im Aussehen und in den Kopplungskonstanten dem Tieftemperspektrogramm von *N*-Methylmorpholin<sup>[7]</sup> (-40 °C, langsame Ringinversion). Wegen der sterischen Verhältnisse muß in (3g) demnach das  $AA'XX'$ -Signalsystem der *exo*-Morpholino- und das  $ABXY$ -System der *endo*-Morpholinogruppe zugeordnet werden<sup>[9]</sup>.

Wir fanden in der Umsetzung von *S,S*-Dimethyl(2-morpholino-2-cycloheptenyl)sulfonium-fluorosulfat (2)<sup>[11]</sup> mit Nucleophilen  $H-X$  und einer Base einen neuen Zugang zu Bicyclo[4.1.0]heptanen (1),  $NR_2 =$  Morpholino,  $n = 4$ . Außerdem zeigte sich, daß die Morpholinogruppe in (1) eine einfache  $^1H$ -NMR-spektroskopische Strukturzuordnung für (1) ermöglicht [siehe (3) und (4)].

Aus der (3g) analogen Dipyrrolidinoverbindung (1e) entsteht mit wäßriger Salzsäure (1a)<sup>[5]</sup> und mit Methanol (1f)

[\*] Prof. Dr. E. Vilsmaier, Dipl.-Chem. W. Tröger  
Fachbereich Chemie der Universität  
Paul-Ehrlich-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[\*\*] Enaminosulfonium-Salze, 3. Mitteilung. - 2. Mitteilung: [1].