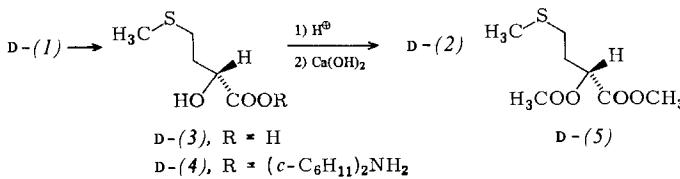


die über das Dicyclohexylammoniumsalz D-(4) ($[\alpha]_D^{25} = +22.2^\circ$ (c=1, Ethanol), $F_p = 127\text{--}129^\circ\text{C}$) gereinigt und mit wäßrigem Calciumhydroxid in das Salz D-(2) umgewandelt wurde (keine Racemisierung). ($[\alpha]_D^{25} = +24.3^\circ$ (c=1, H₂O)). L-(2) wurde analog aus 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.

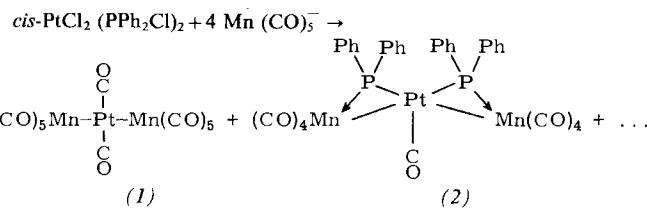
[5] D-(2), L-(2), D-(4) und L-(4) ergaben korrekte Analysenwerte. Außerdem wurde die Reinheit von D-(2) (100.0%) und L-(2) (99.9%) gaschromatographisch bestimmt.

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^[1]

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 chiraalem 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.

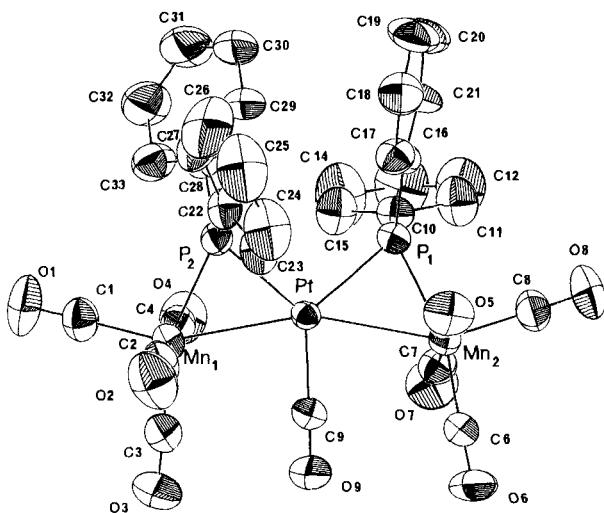


Abb. 1. Struktur von (2). Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Pt—Mn(1): 274.1(1); Pt—Mn(2): 274.7(1); P(2)—Mn(2): 223.7(2); P(1)—Mn(2): 224.1(3); P(1)—Pt: 230.5(2); P(2)—Pt: 231.9(3); P(1)—Pt—P(2): 101.08(11); Mn(1)—Pt—P(2): 51.65(8); Mn(2)—Pt—P(1): 51.77(8); Mn(1)—Pt—Mn(2): 159.56(4).

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

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten werden unter N₂-Schutz ausgeführt. Die Lösungsmittel werden vor Gebrauch getrocknet und unter N₂ destilliert. 40 ml einer Lösung von NaMn(CO)₅ [aus 1.60 g (4 mmol) Mn₂(CO)₁₀ erhalten] in Tetrahydrofuran (THF) werden filtriert und bei 0 °C zu einer Suspension von 1.40 g (2 mmol) cis-Pt(PPh₂Cl)₂Cl₂ in 50 ml THF gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert, unter verminderter Druck eingeengt und an einer Silicagsäule (Kieselgel 60, Merck) chromatographiert. Elution mit Pentan ergibt zunächst eine rote Lösung von (1), die bei −78 °C in weinroten, analysenreinen Nadeln kristallisiert; Ausb. 0.04 g (3% bez. auf Pt), Fp = 60 °C (Zers.), $\bar{\nu}$ (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 orangefarbenen, analysenreinen Kristallen erhalten wird; Ausb. 0.20 g (11%), Fp = 171–172 °C, $\bar{\nu}$ (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'M²-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 P $\bar{1}$, Z=2, a=10.240(5), b=10.812(4), c=17.483(8) Å, α =94.89(3), β =101.41(5), γ =112.14(3)°, V=1730 Å³. 4861 Reflexe ($1^\circ < \theta < 30^\circ$, Graphitmonochromator, Mo_{Kα}-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. Zubieto, J. Organomet. Chem. 66, 279 (1974); A. Agapou, S. E. Pedersen, L. A. Zyzick, J. R. Norton, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 393.

Die Morpholinogruppe als Stereoindikator in Amino-bicyclo[4.1.0]heptanen^[**]

Von Elmar Vilsmaier und Wolfgang Tröger^[*]

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)^[5]] oder für X=H aus den ¹H-NMR-Kopplungskonstanten [(1b)^[5], (1c)^[2b], (1d)^[3]] 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 ₂
a	endo-OH	exo-Pyrrolidino
b	exo-H	endo-Pyrrolidino
c	exo-H	endo-Piperidino
d	exo-H	endo-N(CH ₃) ₂
e	Pyrrolidino	Pyrrolidino
f	OCH ₃	Pyrrolidino

(1)

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 ¹³C-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 ([D₅]-Nitrobenzol) koalesziert das ABXY-System bei 125 °C ($\Delta G^+ = 80.9$ 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 (CD₂Cl₂) nicht.

Bei Morpholin mit einem achiralen N-Substituenten erscheinen die Ringprotonen bei Raumtemperatur wegen rascher Rotation und Inversion als AA'XX'-System^[7]. Bei behinderter Rotation^[7,8] oder Inversion^[7,8] ist jedoch ein ABXY-Muster zu erwarten. Das ABXY-Muster von (3g) gleicht im Aussehen und in den Kopplungskonstanten dem Tieftemperaturspektrum von N-Methylmorpholin^[7] (−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^[9].

Wir fanden in der Umsetzung von S,S-Dimethyl(2-morpholino-2-cycloheptenyl)sulfonium-fluorosulfat (2)^[11] mit Nucleophilen H—X und einer Base einen neuen Zugang zu Bicyclo[4.1.0]heptanen (1), NR₂=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)^[5] 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].