

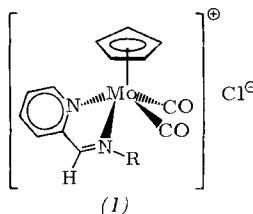
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Synthese und Röntgen-Strukturanalyse eines Mo-Komplexes mit η^2 -koordiniertem Benzaldehyd; Umwandlung eines CO-Liganden durch doppelte α -Addition^[**]

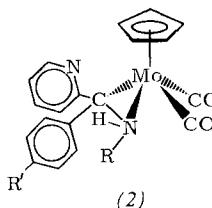
Von *Henri Brunner, Joachim Wachter, Ivan Bernal und Michael Creswick*^[†]

Die aus den Schiffsschen Basen von 2-Pyridincarbaldehyd und $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ darstellbaren Chelatkomplexe (1)^[1] reagieren mit C_6H_5Li oder $p\text{-R}'C_6H_4MgBr$ im Überschuß unter Ringverengung zu den neutralen Komplexen (2)^[2]. Bei der Umsetzung der *N*-Methylverbindung (1) ($R = CH_3$) mit $p\text{-R}'C_6H_4MgBr$ ($R' = H, CH_3$) im Molverhältnis 1:2 bleibt die Reaktion jedoch nicht auf der Stufe von (2) stehen, sondern führt unter Reduktion einer CO-Gruppe zu (3). Während sich bei der Bildung eines Carbenliganden aus einer

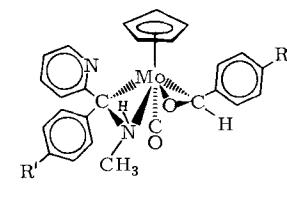
$M-C\equiv O$ -Gruppierung das Nucleophil an das C-Atom und das Elektrophil an das O-Atom anlagert^[3], erfordert die für (3a) durch Röntgen-Strukturanalyse gesicherte Umwandlung eines $C\equiv O$ -Liganden in η^2 -Benzaldehyd doppelte α -Addition.



(1) $R = CH_3, C_6H_5, CH(CH_3)_2, CH_2C_6H_5, CH(CH_3)C_6H_5$



(2) $R' = H, CH_3, OCH_3, Cl$



(3a), $R' = H$, (3b), $R' = CH_3$

In festem Zustand tritt (3a) in zwei isomeren Formen auf, die sich manuell trennen lassen. Beide zeigen im IR-Spektrum (KBr) die $\nu_{C=O}$ -Bande bei 1830 cm^{-1} , sie unterscheiden sich aber in der Frequenz der N—H-Valenzschwingungen [(3a'): 3203 cm^{-1} ; (3a''): 3181 cm^{-1}]. Mit der röntgenographisch bestimmten Molekülstruktur von (3a') im Kristall (Abb. 1) sind die in Lösung bei -10°C gemessenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Tabelle 1) in Einklang. Verglichen mit (2) sind bei (3a) die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte für den MoCN-Dreiring ($\Delta = -23$) und die CO-Gruppe ($\Delta = +13$) auffällig verschoben. Bei (3b) sind die $p\text{-CH}_3$ -Signale nicht äquivalent.

Tabelle 1. NMR-Daten der Komplexe (3a) und (3b) ($CDCl_3$ -Lösung, TMS int.) [a].

$^1\text{H-NMR}$	$C_6H_4CH_3$	NCH_3 (J_{NH-CH_3})	C_5H_5	CH	NH	H_5	C_5H_4N H_4, H_3	H6	C_6H_4R'
(3a)		$^{2.63}$ (5.5)	$^{14.76}$	$^{15.22}$	$^{m6.30}$ [b]	$^{m6.49}$	$^{m6.98}$	$^{m8.39}$	$^{m7.32}$
(3b)	$^{12.33},$ $^{12.36}$	$^{2.56}$ (5.6)	$^{14.73}$	$^{15.21}$	$^{m6.24}$ [b]	$^{m6.54}$	[c]	$^{m8.31}$	$^{m7.14}$
$^{13}\text{C-NMR}$ [d]									
(3a)	NCH ₃	MoCN	MoCO [e]	C_5H_5	$C_5H_4N + C_6H_4R'$	C—O			
	39.3	76.9	81.6	100.6	120.0–147.3, 168.3	234.9			

[a] δ -Werte, Kopplungskonstanten in Hz; Varian T-60 und Bruker WH-90, Meßtemperatur -10°C . [b] Verbreitert. [c] Überlagertes Signal. [d] Breitbandentkoppelt. [e] Dublett im „off-resonance“-Spektrum.

[†] Prof. Dr. H. Brunner, Dr. J. Wachter

Institut für Chemie der Universität
Universitätstraße 31, D-8400 Regensburg 2

Prof. Dr. I. Bernal, M. Creswick

Department of Chemistry, University of Houston
Houston, Texas 77004 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, sowie von der US National Science Foundation und der R. A. Welch Foundation unterstützt.

Die orangen Lösungen von (3) in Chloroform, Benzol oder Aceton färben sich bei Raumtemperatur bald blau unter Bildung äußerst lufempfindlicher und thermolabiler Komplexe noch ungeklärter Struktur.

Die orangen Rhomben von (3a') kristallisieren in der Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z=2$, Zellkonstanten $a=9.035(6)$, $b=12.314(6)$, $c=13.220(5) \text{ \AA}$, $\alpha=65.91(4)$, $\beta=71.40(4)$, $\gamma=72.42(4)^\circ$; $V=1246.97 \text{ \AA}^3$, $\rho_{ber}=1.311 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Von 3154 gemessenen Reflexen ($MoK\alpha$ -Strahlung, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) wur-

den 2128 mit $I > 2\sigma(I)$ zur Verfeinerung der Struktur (Abb. 1) herangezogen [R(F)-Wert 4.59%].

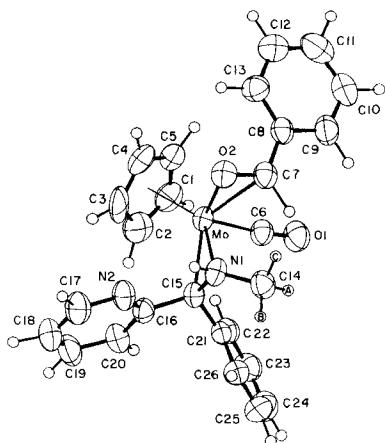


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von (3a'). Bindungslängen: Mo—C6 1.900(11), C6—O1 1.182(13), Mo—C7 2.258(14), C7—O2 1.333(12), Mo—O2 2.071(8), Mo—N1 2.137(9), N1—C15 1.436(17), Mo—C15 2.203(9), Mo—Cp (Mittel) 2.35(3) Å; Bindungswinkel: C7—Mo—O2 35.4, Mo—C7—O2 64.5, N1—Mo—C15 38.7, Mo—N1—C15 73.2, Mo—C6—O1 171.7, C6—Mo—C7 69.7, C6—Mo—O2 104.6, C6—Mo—N1 93.4, C6—Mo—C15 88.9°.

Wie in (2) befinden sich beim MoCN-Dreiring von (3a') der Pyridylsubstituent an C15 und das Wasserstoffatom an N1 auf der dem C_5H_5 -Ring zugewandten Seite; zwischen N1 und N2 existiert eine Wasserstoffbrücke^[2]. Auch der C_6H_5 -Substituent am MoCO-Dreiring ist zum C_5H_5 -Ring hin orientiert. Die Ebene des C_5H_5 -Rings bildet mit den Ebenen des MoCN- und des MoCO-Dreirings Winkel von 60.36 bzw. 33.58°, wobei im MoCN-Ring C15 und im MoCO-Ring O2 der C_5H_5 -Ebene näher sind. Mit einem Winkel von 77.56° stehen die Ebenen der beiden Dreiringe nahezu senkrecht aufeinander. Der Winkel C16—C15—C21 kommt mit 110.6(8)° dem Tetraederwinkel sehr nahe. Die η^2 -Bindung des Benzaldehyds in (3a') entspricht der Koordination des Formaldehyds in $Os(\eta^2-\text{CH}_2\text{O})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ ^[4] und des Benzaldehyds in $Ni(\eta^2-\text{PhCHO})(\text{PPh}_3)_2$ ^[5].

Betrachtet man den η^2 -Benzaldehyd als Zweielektronenliganden und die η^2 -Aminomethylgruppe als Dreielektronenliganden, so ist (3a') als Derivat von $C_5H_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})$ aufzufassen^[6].

Arbeitsvorschrift

Zur Suspension von 2.2 g (5.9 mmol) (1), $R = \text{CH}_3$, in 100 ml Tetrahydrofuran (THF) tropft man bei Raumtemperatur 11.6 mmol p -R' $C_6H_4\text{MgBr}$ ($R' = \text{H}$ oder CH_3) in 50 ml THF. Nach 30 min Erhitzen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in 15 ml Benzol aufgenommen. Bei Chromatographie an SiO_2 (Säule 3 × 20 cm) werden zuerst mit Benzol zwei sehr schwache Zonen abgetrennt, danach läßt sich mit Benzol/Ether (1:1) eine breite grünliche blaue Zone eluieren, die (3a) bzw. (3b) sowie deren Folgeprodukte enthält. Umkristallisation bei -35°C aus 100 ml Aceton und 20 ml Ether liefert in 23–25% Ausbeute rotorange Kristalle. Diese ergeben bei weiterem Umkristallisieren aus Ether/Pentan (10:1) analysenreine orangefarbene Rhomben (3a') (Zers. 155°C , $\nu_{\text{NH}} = 3203 \text{ cm}^{-1}$)^[7] und rote Prismen (3a'') (Zers. 154°C , $\nu_{\text{NH}} = 3181 \text{ cm}^{-1}$) bzw. rote Prismen (3b) (Zers. 170°C , $\nu_{\text{NH}} = 3181 \text{ cm}^{-1}$).

Eingegangen am 28. Mai 1979 [Z 299]

- [1] H. Brunner, W. A. Herrmann, Chem. Ber. 105, 3600 (1972).
[2] H. Brunner, H. Schwägerl, J. Wachter, G. M. Reisner, I. Bernal, Angew. Chem. 90, 478 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 453 (1978); H. Brunner, H. Schwägerl, J. Wachter, Chem. Ber. 112, 2079 (1979).

- [3] E. O. Fischer, Angew. Chem. 86, 651 (1974); Adv. Organomet. Chem. 14, 1 (1976).
[4] K. L. Brown, G. R. Clark, C. E. L. Headford, K. Marsden, W. R. Roper, J. Am. Chem. Soc. 101, 503 (1979).
[5] D. Walther, Z. Chem. 15, 490 (1975); T. T. Tsou, J. C. Huffman, J. K. Kochi, Inorg. Chem. 18, 2311 (1979).
[6] M. G. Reisner, I. Bernal, H. Brunner, J. Doppelberger, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, 1664; J. L. Atwood, R. Shakir, J. T. Malito, M. Herberhold, W. Kremnitz, W. P. E. Bernhagen, H. G. Alt, J. Organomet. Chem. 165, 65 (1979).
[7] Die 70 eV-Massenspektren von (3a) und (3b) zeigen als Bruchstück größter Massenzahl $[M - C_6H_6 - \text{CO}]^+$. Die Molekülionen sind jedoch im FD-Spektrum (Varian 311 A) zu beobachten. Wir danken Dr. K. K. Mayer und E. Fischer für die Aufnahme der Spektren.

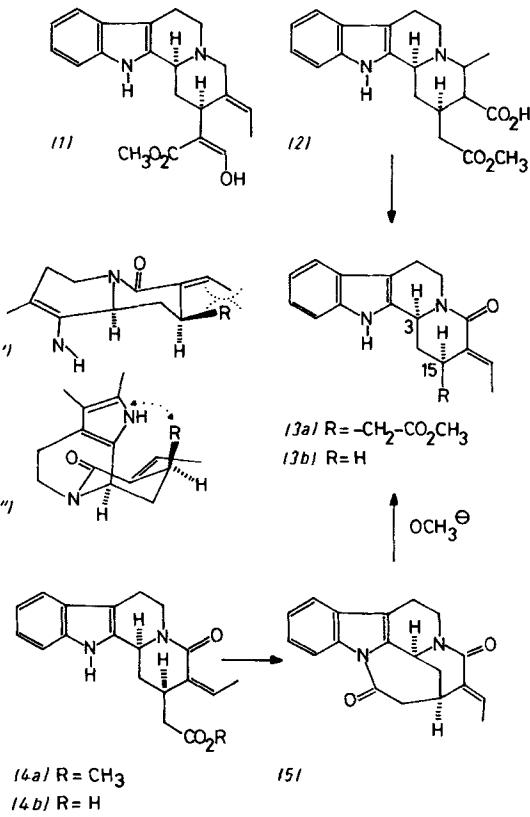
Thermodynamisch kontrollierte stereoselektive Geissoschizin-Synthese^[**]

Von Werner Benson und Ekkehard Winterfeldt^[†]

Professor Wolfgang Lüttke zum 60. Geburtstag gewidmet

1976 beschrieben wir eine Totalsynthese^[1] des biogenetisch wichtigen Alkaloids^[2] Geissoschizin (1). Als Schlüsselreaktion ist dabei die stereoselektive Methylen-Lactam-Umlagerung von Aminosäuren des Typs (2) anzusehen, die als Hauptprodukt das *E*-konfigurierte Lactam (3a) hervorbringt.

Das als Nebenprodukt entstehende *Z*-konfigurierte Lactam (4a) erwies sich unter den Reaktionsbedingungen (Erhitzen in Essigsäureanhydrid) als stabil, so daß eine chromatographische Trennung notwendig wurde. Zu deren Vermeidung studierten wir jetzt die Möglichkeiten der *E*-*Z*-Isomerisierung.



[†] Prof. Dr. E. Winterfeldt, Dipl.-Chem. W. Benson
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 18, D-3000 Hannover

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Wi 206/30) unterstützt.